



Synthèse et développement de nanoparticules pour la fabrication de nanocomposites à base de thermoplastique

par Abdessamad Baatti

**Thèse présentée à l'Université du Québec à Chicoutimi
en vue de l'obtention du grade de philosophae Doctor (Ph.D.) en ingénierie**

Québec, Canada

© Abdessamad Baatti, 2018

SOMMAIRE

Ce travail de thèse vise la synthèse et le développement de nanoparticules afin d'améliorer les propriétés mécaniques des thermoplastiques. Ce projet a été réalisé aux laboratoires de chimie et de plasturgie du Centre de Technologie Minérale et de Plasturgie de Thetford Mines et en collaboration avec le Laboratoire de Nanotechnologie et de Bioplasturgie de l'UQAT.

Les nanocomposites sont des matériaux de haute performance alliant une combinaison de propriétés et des conceptions uniques. Avec un taux de croissance annuel de près de 25% et une demande toujours plus forte en plastiques techniques, le potentiel des nanocomposites est remarquable. Les applications ingénieuses de nanocomposites à base de thermoplastique offrent de nouvelles opportunités technologiques et commerciales à plusieurs secteurs de l'industrie aérospatiale, automobile et électronique.

Après une introduction générale situant le contexte général de cette thèse, une analyse bibliographique portant sur les nanoparticules largement utilisées dans l'élaboration des nanocomposites à base de thermoplastique est présentée. Nous avons mis en lumière les utilisations possibles de nanomatériaux comme nanorenforts tels que les silsesquioxanes, les nanocristaux de cellulose, les argiles et les nanotubes de carbone. Nous avons présenté les méthodes d'élaboration des nanocomposites, des résultats récents sur leur structure, leurs propriétés, leurs applications et des perspectives incluant le besoin de tels matériaux.

Au cours de ce travail, des nanoparticules de polysilsesquioxanes (PMSQ) ont été synthétisées par une méthode simple impliquant des réactions sol-gels. Aussi, les nanocristaux de cellulose ont subi une réaction d'hydrophobisation de sa surface par le méthyletriméthoxysilane (MTMS). Ces deux types de nanoparticules ont été utilisés dans la fabrication de nanocomposites à base de polyéthylène haute densité (HDPE).

Les PMSQ se présentent comme des nanoparticules cristallines dotées d'une grande surface spécifique, un caractère hydrophobe et une excellente stabilité thermique. Grâce à leurs caractéristiques, les PMSQ ont permis d'élaborer, par voie fondue, des nanocomposites à base de HDPE. Les propriétés des nanocomposites, ainsi obtenues, ont permis de classer ces nanoparticules dans la catégorie des nanocharges ayant un grand potentiel dans le domaine de fabrication des nanocomposites.

Grâce à leur abondance naturelle, à leurs propriétés mécaniques intéressantes et à leur faible coût, les nanocristaux de cellulose (CNC) peuvent concurrencer les nanocharges habituellement utilisées dans la fabrication des nanocomposites par voie fondue telle que les nanotubes de carbone. La problématique de compatibilité entre les CNC et les matrices thermoplastiques hydrophobes, peut

être contournée grâce au traitement par le MTMS. Les résultats de ce traitement ont montré un changement du caractère hydrophile des CNC vers un caractère hydrophobe. Il a été montré également, que la stabilité thermique des CNC a été nettement améliorée. Par extrusion, nous avons élaboré des nanocomposites HDPE-CNC. Investiguée par microscopie, nous avons remarqué une nette amélioration des adhésions interfaciales entre les CNC et la matrice HDPE. Les forces de cisaillement appliquées lors du procédé d'extrusion n'ont pas permis une bonne dispersion des CNC dans le HDPE. Pour résoudre ceci, nous avons utilisé le procédé d'attrition afin d'individualiser les fibres de CNC et ainsi améliorer les performances du nanocomposite. Les résultats obtenus sont très prometteurs.

La combinaison entre les bonnes propriétés mécaniques et d'adhésion de ces nanoparticules et une méthode de transformation des thermoplastiques, l'extrusion, peut contribuer à la fabrication d'une nouvelle gamme de nanocomposites ayant un potentiel économique important.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	II
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES	VIII
DÉDICACE	XV
REMERCIEMENTS	XVI
AVANT PROPOS.....	XVII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1.....	4
1.1 ORIGINALITÉ	5
1.2 PROBLÉMATIQUE DE LA RECHERCHE	5
1.3 OBJECTIFS DE LA THÈSE	6
CHAPITRE 2.....	9
2.1 LES NANOCOMPOSITES À BASE DE THERMOPLASTIQUE	11
2.2 LES SILSESQUIOXANES.....	13
2.3 SYNTHÈSE ET STRUCTURES DES SILSESQUIOXANES	15
2.3.1 Les polyhédriques oligomérique silsesquioxane	16
2.3.2 Les polysilsesquioxanes à structure d'échelle	18
2.4 LES SILSESQUIOXANES COMME NANOCHARGE DES THERMOPLASTIQUES ...	22
2.5 LES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE	25
2.5.1 Extraction des CNC	27
2.5.2 Nanocristaux de cellulose comme nanocharges dans les thermoplastiques.....	28
2.6 LES NANOTUBES DE CARBONE.....	31
2.7 LES ARGILES ORGANOMODIFIÉES	33
2.8 PROCESSUS DE FABRICATION DES NANOCOMPOSITES À BASE DE THERMOPLASTIQUE	36
2.9 POTENTIEL ÉCONOMIQUE DES NANOCOMPOSITES.....	38
2.10 CONCLUSION.....	41
CHAPITRE 3.....	43
3.1 LES ALKOXYSILANES	44
3.2 LE MÉTHYLETRIMÉTHOXYLANE (MTMS).....	47
3.2.1 Réactivité du MTMS	47
3.2.2 Hydrolyse et condensation du MTMS en jouant sur son rapport molaire avec l'eau	48
3.2.3 Hydrolyse et condensation du MTMS dans un milieu purement aqueux.....	50
3.3 SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE PMSQ	51
3.4 MODIFICATION CHIMIQUE DES CNC	52
3.5 ÉLABORATION DES NANOCOMPOSITES HDPE/PMSQ	56
3.6 ÉLABORATION DES NANOCOMPOSITES HDPE/CNC	57
3.7 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	59

3.8	ANALYSE DYNAMIQUE MÉCANIQUE	59
3.9	LE COMPORTEMENT EN TRACTION UNIAXIALE	60
CHAPITRE 4.....		62
4.1	INTRODUCTION	64
4.2	MATERIALS AND METHODS.....	66
4.2.1	Materials	66
4.2.2	Preparation of PMSQ nanoparticles.....	66
4.2.3	Characterizations.....	66
4.3	RESULTS AND DISCUSSION	68
4.3.1	Kinetic hydrolysis study of MTMS	70
4.3.2	Structure of ladder PMSQ nanoparticles.....	74
4.3.3	Properties of PMSQ nanoparticles	79
4.4	CONCLUSION.....	82
CHAPITRE 5.....		83
5.1	INTRODUCTION	85
5.2	EXPERIMENTAL SECTION.....	87
5.2.1	Materials	87
5.2.2	Preparation of PMSQ coated CNC.....	87
5.2.3	Characterizations.....	88
5.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	91
5.3.1	Hydrolysis study of MTMS.....	91
5.3.2	DLS study of CNC dispersibility	93
5.3.3	PMSQ coating CNC.....	94
5.3.4	FTIR analysis.....	97
5.3.5	XPS study	98
5.3.6	XRD analysis	99
5.3.7	Morphology.....	100
5.3.8	CA measurement.....	104
5.3.9	Thermal Degradation.....	105
5.4	CONCLUSION.....	106
CHAPITRE 6.....		108
6.1	INTRODUCTION	110
6.2	EXPERIMENTAL SECTION.....	111
6.2.1	Materials	111
6.2.2	Sample preparation	112
6.2.3	Characterizations.....	112
6.3	RESULTS AND DISCUSSION	114
6.3.1	FTIR analysis.....	114
6.3.2	DMA properties of HDPE-PMSQ nanocomposites	116

6.3.3	Thermal analysis study of HDPE-PMSQ nanocomposites extruded with cyclohexane	120
6.3.4	Tensile test of HDPE-PMSQ nanocomposites extruded with cyclohexane	123
6.3.5	Morphology study of HDPE-PMSQ nanocomposites	124
6.4	CONCLUSION	125
CHAPITRE 7	127
7.1	INTRODUCTION	127
7.2	PARTIE EXPÉRIMENTALE	129
7.2.1	Matériaux	129
7.2.2	Méthodes	129
7.2.3	Préparation des nanocomposites HDPE-CNC	129
7.2.4	Caractérisations	130
7.3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	131
7.3.1	Analyse par le TEM des CNC	131
7.3.2	Analyse par le SEM des CNC	132
7.3.3	Analyse SEM des nanocomposites	133
7.3.4	Analyse dynamique mécanique	135
7.4	CONCLUSION	137
CONCLUSION GÉNÉRALE	139
RÉFÉRENCES	143

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : Différentes classes de nanocomposites [7]	9
Tableau 2.2 : Domaine d'application des différentes nanocharges [3].	12
Tableau 2.3 : Caractéristiques de quelques thermoplastiques.	13
Tableau 2.4 : Les propriétés mécaniques du PI et de ses nanocomposites [40].	24
Tableau 2.5 : Propriétés mécaniques du polyimide et de ses composites à différentes teneurs de particules de polyphénylsilsesquioxanes [41].	25
Tableau 2.6 : Vue d'ensemble des méthodes d'extraction et des dimensions des CNC obtenus à partir de différentes sources.	28
Tableau 2.7 : Propriétés des CNC comparées aux autres matériaux.	29
Tableau 2.8 : Quelques argiles commerciales avec leurs modificateurs de surface [82].	34

CHAPITRE 4

Table 4.1 : Ladder PMSQ nanoparticles properties.	80
---	----

CHAPITRE 6

Table 6.1 : DSC melting temperature (T_m), crystallinity temperature (T_c), and crystallinity (X_c) values of HDPE-PMSQ nanocomposites.	121
Table 6.2 : Tensile mechanical properties of HDPE-PMSQ nanocomposites.	124

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Exemples de structure des silsesquioxanes : (A) POSS, (B) cage ouverte, (C) structure d'échelle et (D) structure aléatoire [6].	14
Figure 2.2 : Exemples de tailles des silsesquioxanes de type cage.	16
Figure 2.3 : Des dérivés des POSS sous forme de cage avec différents substituants.	17
Figure 2.4 : Schéma réactionnel de synthèse de polyméthylsilsesquioxane [37].	19
Figure 2.5 : Schéma de synthèse d'une superstructure d'échelle de polyphénylsilsesquioxane selon Zhang et al. [34].	20
Figure 2.6 : Schéma réactionnel de la synthèse de polysilsesquioxane à structure d'échelle par la méthode de polymérisation progressive par couplage [38].	21
Figure 2.7 : Schéma de synthèse du nanocomposite Polyimide (PI)/Polysilsesquioxane (PSQ) [40].	23
Figure 2.8 : Schéma de la structure de la cellulose et la cellulose microfibrille [48].	26
Figure 2.9 : Différents types de nanotubes de carbone [79].	32
Figure 2.10 : Structure chimique d'une smectite [82].	33
Figure 2.11 : (a) module de traction et résistance à la traction, (b) déformation à la rupture vs. la teneur en argile pour les nanocomposites PE-organoMontmorillonite [87].	36
Figure 2.12 : Marché mondial des nanotechnologies 2010-2020 [95].	39
Figure 2.13 : Marché mondial de l'utilisation des nano-argiles dans les nanocomposites. Données en Kilo tonnes [94].	40

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Réaction d'hydrolyse d'un alkoxysilane (O-R' est un groupement alkoxy et R est un groupement fonctionnel).	44
Figure 3.2 : Notation de Glaser et Wilkes pour les silanes non condensés.	45
Figure 3.3 : Réaction d'homo-condensation entre (A) deux silanol triol et (B) un silanol triol et un trialkoxysilane.	45
Figure 3.4 : Notation adaptée de Glaser et Wilkes pour les silanes condensés [99].	46
Figure 3.5 : Spectres de RMN ^{29}Si . MTMS 3% en solution dans le DMAc. Rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MTMS}=3$ et $\text{pH}=3$.	49
Figure 3.6 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du MTMS avec rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MTMS}=3$ et $\text{pH}=3$.	49
Figure 3.7 : Spectres de RMN ^{29}Si . MTMS 3% dans l'eau et $\text{pH}=3$.	50
Figure 3.8 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du MTMS dans l'eau à $\text{pH} 3$.	51
Figure 3.9 : Système Ultraturax T 25.	53
Figure 3.10 : Image AFM de la suspension de CNC dans l'eau (A) et sa distribution de taille (B).	54

Figure 3.11 : Images TEM des CNC avant traitement (A) et après traitement par le MTMS (B).	56
Figure 3.12 : L'extrudeuse bi-vis utilisée pour la fabrication des nanocomposites HDPE-PMSQ.	57
Figure 3.13 : L'appareil d'attrition utilisé (A) et un schéma représentatif de la cuvette selon Suryanrayana et al. [113] (B).	58
Figure 3.14 : Allure de la courbe conventionnelle de traction.	61

CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Chemical Structure of silsesquioxanes.	65
Figure 4.2 : Reaction scheme for the synthesis of ladder PMSQ.	70
Figure 4.3 : Raman spectra of MTMS. Identification of the spectral study area.	72
Figure 4.4 : Raman spectra of MTMS hydrolysis. (A) A 3-D view and (B) an overlaid view.	73
Figure 4.5 : (A) FTIR-ATR spectra of ladder PMSQ nanoparticles, (B) asymmetric (a) and Symmetric (b) stretching vibration modes of (Si-O) ₄ ring [99].	75
Figure 4.6 : ²⁹ Si NMR spectra of ladder PMSQ nanoparticles.	76
Figure 4.7 : ¹³ C NMR spectra of ladder PMSQ nanoparticles.	77
Figure 4.8 : XRD pattern of ladder PMSQ nanoparticles.	78
Figure 4.9 : (a) TEM images and (b) associated diameter size histogram of the spherical PMSQ nanoparticles obtained from size counting of TEM images for 100 individual nanoparticles.	79
Figure 4.10 : TGA curves of ladder PMSQ nanoparticles in different atmosphere.	80
Figure 4.11 : Thermal treatment of ladder PMSQ nanoparticles at 300°C for 1 hour.	81

CHAPITRE 5

Figure 5.1 : NMR ²⁹ Si liquid signal of MTMS as function of weight concentration.	91
Figure 5.2 : NMR ²⁹ Si liquid study of MTMS hydrolysis reaction.	92
Figure 5.3 : Hydrolysis reaction of MTMS.	92
Figure 5.4 : DLS graph of CNC at 1 wt. % in water under the following conditions : pH of 3 and sonication at 2000 J/g of CNC.	94
Figure 5.5 : Reactional scheme of Polymethylsilsesquioxane coating of CNC fiber.	95
Figure 5.6 : Diameter size distribution of CNC, CNC-1% and CNC-3% samples obtained by APS.	96
Figure 5.7 : FTIR spectra of CNC and PMSQ coating CNC samples.	98
Figure 5.8 : XPS survey spectra of CNC and PMSQ coating CNC samples.	99
Figure 5.9 : XRD patterns of CNC and PMSQ coating CNC samples.	100
Figure 5.10 : SEM images of CNC and PMSQ coating of CNC samples.	101
Figure 5.11 : AFM topographic images and cross section analysis of single unmodified CNC (A) and single PMSQ coated CNC samples (CNC-1%).	102
Figure 5.12 : AFM 3D view image of PMSQ coated CNC sample: CNC-1%.	103

Figure 5.13 : TEM images of CNC (A) and CNC-1% (B).....	104
Figure 5.14 : Water contact angle as function of time for CNC and CNC-1% samples.....	105
Figure 5.15 : Thermogravimetric curves (A) and DTG curves (B) of CNC and CNC-1% samples.	106

CHAPITRE 6

Figure 6.1 : FTIR-ATR spectra of neat HDPE, PMSQ nanoparticles, and HDPE-PMSQ nanocomposites.	115
Figure 6.2 : IR spectra of samples in the characteristically region of PMSQ nanoparticles.....	115
Figure 6.3 : DMA plots of neat HDPE.....	117
Figure 6.4 : Storage modulus (E') versus temperature of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites extruded without cyclohexane (A) and with cyclohexane (B).....	119
Figure 6.5 : Loss modulus (E'') versus temperature of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites extruded without cyclohexane (A) and with cyclohexane (B).....	119
Figure 6.6 : Loss tangent ($\tan \delta$) versus temperature of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites extruded without cyclohexane (A) and with cyclohexane (B).....	120
Figure 6.7 : DSC curves of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites.....	121
Figure 6. 8 : Change of heat capacity (C_p) of HDPE-PMSQ nanocomposites as function of temperature.....	122
Figure 6.9 : Thermal conductivity of HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites as function of temperature.....	123
Figure 6.10 : SEM micrographs of cryofractured surfaces of: (A) HDPE and (B) HDPE-1% nanocomposite elaborate with cyclohexane assisted extrusion process.	125

CHAPITRE 7

Figure 7.1 : Images TEM des CNC avant traitement (A) et après traitement par le MTMS (B). ..	132
Figure 7. 2 : Images SEM et les spectres de l'analyse chimique par EDS des CNC non modifiés (à gauche) et des CNC modifiés (à droite).	133
Figure 7.3 : Images SEM des surfaces fracturées du HDPE et les nanocomposites HDPE/CNC. Des flèches dans l'image du mélange 3 montrent des fragments de billes de silice.	135
Figure 7.4 : Variation du module élastique E' du HDPE et des mélanges 1, 2 et 3 en fonction de la température.....	137

SYMBOLES ET ABBRÉVIATIONS

T_c	Température de cristallisation
T_m	Température de fusion
ΔH	Enthalpie de la fusion
X_c	Taux de cristallinité
T^0_1	Mono hydroxy silanol
T^0_2	Di hydroxy silanol
T^0_3	Tri hydroxy silanol
T^2	Silanol di condensé
T^3	Silanol tri condensé
ε	Déformation dynamique
ε_0	Déformation dynamique maximale
ω	Vitesse angulaire
t	Temps
E'	Module élastique
E''	Module de perte
$\tan \delta$	Tangente de l'angle de déphasage entre E' et E''
^{29}Si	Isotope du silicium de masse 29
^{13}C	Isotope du carbone de masse 13
$K\alpha$	Longueur d'onde de la raie $K\alpha$
$(\text{Si-O})_4$	Unité cyclique de la silice
δ	Déplacement chimique
wt. %	Pourcentage massique
Z_{ave}	Taille moyenne

A

AFM	Microscope à Force Atomique
Al_2O_3	Alumine
APS	Aerodynamic Particle Sizer
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared

B

BE	Binding Energy
BET	Brunauer–Emmet–Teller

C

C	Carbone
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	Anhydroglucoses
CENETE	Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales
CERMAV	Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales
Cl	Chlore
CNC	Nanocristaux de cellulose
CNF	Cellulose Nanofibrille
Co	Cobalt
CPMAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
Cr	Chrome
CRMAA	Centre de Recherche sur les Matériaux Auto-Assemblés
CRML	Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques
CRSNG	Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie
CTMP	Centre de Technologie Minérale et de Plasturgie
CuO	Oxyde de cuivre

D

DLS..... : *Dynamic Light Scattering*
DMA..... : *Analyse dynamique mécanique*
DMAc..... : *Diméthyleacétamide*
DSM..... : *Dutch state mines*

E

EDS..... : *Energy Dispersive Spectroscopy*

F

Fe..... : *Fer*
FEG-SEM..... : *Field Emission Gun- Scanning Electron Microscopy*
FRQNT..... : *Fond de Recherche du Québec - Nature et Technologie*

H

H₂O₂..... : *Peroxyde d'oxygène*
H₂SO₄..... : *Acide sulfurique*
HCl..... : *Acide chlorhydrique*
HDPE..... : *Polyéthylène haute densité*
HNO₃..... : *Acide nitrique*

J

JEOL..... : *Japan Electron Optics Laboratory*

L

LDPE..... : *Polyéthylène Basse Densité*
LPAPPSQ..... : *Polyphénylsilsesquioxane à fonctionnalité Aminophényle*
LPNPPSQ..... : *Polyphénylsilsesquioxane fonctionnalisé par le Nitrophényle*

M

MEB..... : *Microscope Électronique à Balayage*
Mg..... : *Magnésium*
MgO..... : *Oxyde de magnésium*
MTMS..... : *Méthyletriméthoxysilane*
Mw..... : *Masse moléculaire en poids*

N

N₂..... : *Diazote*
NaOH..... : *Hydroxyde de sodium*
Ni..... : *Nickel*
nPPSQ..... : *Poly(nitrophénylsilsesquioxane)*

O

OH : Fonction alcool
OR : Alkoxy

P

PA : Polyamide
PC : Polycarbonate
Pd : Paladium
PET : Polyéthylène téréphtalate
PI : Polyimide
PMSQ : Polyméthylesilsesquioxanes
POSS : Silsesquioxanes oligomères polyédriques
PP : Polypropylène
PPSQ : Polyphénylsilsesquioxane
PS : Polystyrène
PSQ : Polysilsesquioxanes
PVA : Polyvénylalcool
PVC : Polychlorure de vinyle

R

RH : Relative Humidity
RMN/NMR : Résonance Magnétique Nucléaire

S

SE : Secondary Electron
SiO₂ : Silice
S : Soufre
Si : Silicium

T

TEM : Microscopie Électronique à Transmission
TEOS : Tétrahéthoxysilane
TGA : Thermogravimetric Analysis
THF : Tétrahydro furane
TiO₂ : Dioxyde de titane
TMOS : Tétraméthoxysilane
TPPM : Two-Pulse Phase Modulated

U

UQAC : Université du Québec à Chicoutimi
UQAT : Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

X

XPS : X-ray Spectroscopy
XRD : X-ray Diffraction

Z

ZnO : Oxyde de zinc
ZnSe : Sélénure de zinc

DÉDICACE

À la famille Ahmed Baatti

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet subventionné par le Fond de Recherche du Québec - Nature et Technologie (FRQNT), par le Conseil de Recherches en Sciences naturelles et en Génie (CRSNG), par l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), par l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) et par le Centre de Technologie Minérale et de Plasturgie (CTMP). Le contexte industriel du projet, favorable aux échanges scientifiques, m'a permis de bénéficier d'un environnement stimulant tout au long de la thèse. Cette opportunité m'a donné la chance de rencontrer des personnes dotées d'une grande expertise dans le domaine de la plasturgie et dans le domaine de la nanotechnologie. Je suis reconnaissant envers toutes les personnes qui m'ont permis d'acquérir de nombreuses compétences tout au long de mon projet de doctorant.

En particulier, je remercie tout d'abord le professeur Fouad Erchiqui d'avoir dirigé ce travail de thèse. Merci bien sûr pour ses conseils et pour la vision précise de la science des polymères dont j'ai pu profiter lors des discussions passionnées et passionnantes que nous avons partagées.

Merci au professeur François Godard et au professeur Denis Bussières d'avoir co-dirigé cette thèse et de m'avoir fait confiance tout au long de cette aventure scientifique. Leurs recommandations et leur optimisme m'ont permis de réaliser cette thèse dans une ambiance toujours agréable. Je les remercie pour leur présence, pour leur disponibilité et pour le grand intérêt qu'ils ont accordé   mes travaux.

Je suis reconnaissant au professeur Philippe B bin d'avoir supervisé mon travail de laboratoire. Je le remercie pour ses conseils et ses orientations scientifiques qui m'ont aidé   progresser dans mon travail de thèse.

Je tiens également   affirmer ma plus grande reconnaissance aux membres de la direction du CTMP,   Madame Annie Rochette, Monsieur Pascal Vuillaume et Monsieur Éric Leclerc. Dans le cadre de mes travaux de laboratoire, j'ai pu bénéficier de l'aide précieuse et de l'expertise de nombreux collègues du CTMP. Un grand merci   vous.

Mes plus profonds remerciements vont également aux organismes FRQNT, CRSNG et au CTMP pour le soutien financier de mon projet de thèse.

Mes résultats de recherche ont grandement été améliorés grâce aux nombreuses collaborations avec des laboratoires universitaires et collégiaux du Québec. Je tiens   remercier Monsieur Pierre Audet, responsable du laboratoire RMN au Département de chimie de l'Université Laval. Un grand merci   Monsieur Jean Frenette, responsable de la DRX au Département de génie géologique de l'Université Laval. Mes remerciements respectueux vont également au professeur François Brouillette du Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML) de

l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je remercie Monsieur Jean Philippe Masse, responsable du TEM au centre de caractérisation microscopique des matériaux de l'école Polytechnique de Montréal. Merci à Madame Mohini Ramakaran du Centre de Recherche sur les Matériaux Auto-Assemblés (CRMAA) de l'Université McGill. Également, je remercie Monsieur Nicholas Berrouard, responsable de recherche et développement au Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CENETE). Je remercie aussi Monsieur Mathieu Dossoriers, chimiste au laboratoire Oleotek à Thetford Mines. Merci de m'avoir transmis votre expertise dans le domaine de la chimie et la nanotechnologie.

Je tiens également à remercier les membres du jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à sa lecture et au jugement de sa valeur scientifique.

Enfin et surtout merci à Véronique d'avoir vécu ce quotidien à mes côtés, de m'avoir écouté, épaulé, motivé avec autant de bienveillance et de patience.

Merci pour tous ces beaux moments de vie, c'était une belle aventure et ce ne sera pas la dernière !

AVANT PROPOS

Ce projet de recherche a été discuté avec mes supérieurs, les professeurs Fouad Erchiqui, François Godard, Denis Bussières et Philippe B bin. Au centre de technologie minéral (CTMP) et de plasturgie de Thetford Mines (Québec), les expériences de synthèse de nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane, la modification des nanocristaux de cellulose et l laboration des nanocomposites   base de polyéthylène haute densité ont été effectuées.

Ce travail de recherche a été débuté par une synthèse bibliographique qui nous a permis de se positionner par rapport aux objectifs de la recherche. Ces objectifs ont visé, premièrement, la mise en place d une procédure chimique de synthèse de nouvelles nanoparticules   base de silane. Deuxièmement, après la maîtrise des propriétés physico-chimiques du silane et le contrôle de sa réactivité, passer   exploiter ce savoir pour effectuer une modification chimique de la surface des nanocristaux de cellulose. Finalement, réaliser des mélanges entre les nouvelles nanoparticules et un thermoplastique pour étudier les nouvelles propriétés mécaniques du nouveau matériau et élargir par la suite le champ d application des thermoplastiques.

Ce travail de recherche a fourni trois papiers. Deux de ces papiers ont été déjà publiés dans deux revues avec comité de lecteur et le troisième papier est en période de publication. Ma contribution dans ces trois articles en tant que premier auteur consistait   effectuer des travaux expérimentaux, le calcul, l interpr tation des résultats et la rédaction des manuscrits.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'ajout de nanoparticules comme renforts dans des matrices thermoplastiques améliore non seulement les propriétés mécaniques de ces polymères, mais également leur transmission de la lumière, les propriétés de barrière ainsi que leur résistance thermique [1-3]. De nombreuses nanoparticules ont été utilisées comme nano-renfort dans des matrices thermoplastiques pour fabriquer des matériaux nanocomposites fonctionnels à base de polymère. Les nanotubes de carbone, les oxydes métalliques, la silice, les argiles et les fibres naturelles entre autres ont été largement exploités comme nano-renforts grâce à leur grande surface de contact qui assure une meilleure interaction avec la matrice, grâce à leur bon facteur de forme, leurs excellentes propriétés mécaniques et leur conductivité thermique [4, 5]. Pour exploiter toutes les caractéristiques et propriétés de ces nanoparticules, il faut assurer une bonne dispersion et une bonne distribution des nanoparticules dans la matrice thermoplastique, généralement hydrophobe, ainsi qu'une forte interaction interfaciale.

Dans cette thèse, deux types de nanoparticules ont été testés pour fabriquer de nouveaux nanocomposites à base de thermoplastique dotés de propriétés mécaniques améliorées :

- les nanoparticules de Polyméthylesilsesquioxanes (PMSQ).
- les nanocristaux de cellulose (CNC).

Synthétisées récemment [6], les PMSQ sont des nanoparticules appartenant à la famille des silsesquioxanes. Elles possèdent une surface hydrophobe et une taille nanométrique de 15 à 20 nm. Ces nanoparticules sont capables d'interagir très fortement avec la matrice polymère et de générer par la suite de nouvelles propriétés, élargissant ainsi le domaine d'application des thermoplastiques.

Les CNC sont des nanocristaux issus de la biomasse. Ce produit naturel a des propriétés spécifiques : léger, renouvelable, abondant, mécaniquement hautement résistant, de module élevé, disponible dans une variété de facteurs de forme et à grande surface réactive. Ces propriétés justifient le choix de les associer à des polymères pour élaborer des matériaux nanocomposites.

Cependant, la différence dans les propriétés de surface des CNC et de la matrice est notoire. Les premiers sont fortement polaires et hydrophiles alors que la seconde est généralement non polaire et relativement hydrophobe. Cela implique de modifier la surface des fibres, afin d'améliorer la compatibilité CNC / polymère et leur adhérence interfaciale.

Pour la matrice polymère, nous avons arrêté notre choix sur le polyéthylène haute densité (HDPE). C'est un polymère thermoplastique semi-cristallin doté de caractéristiques exceptionnelles : structure régulière de la chaîne, bonnes propriétés de traction et de flexibilité, à la fois faible coût et faible demande énergétique et excellente biocompatibilité [7]. Ces propriétés expliquent pourquoi on y recourt dans plusieurs applications industrielles, comme la tuyauterie, les sacs, les bouteilles et les cordes. Nous avons choisi ce polymère pour diverses raisons, tant pour le grand nombre de travaux qui lui ont été dédiés, que pour le défi d'améliorer ses propriétés mécaniques.

En général, les propriétés mécaniques des polymères renforcés par des nanoparticules ne s'améliorent pas significativement à cause surtout de la faible adhérence interfaciale polymère-renfort. Celle-ci empêche le transfert efficace de contrainte de la matrice polymère à la nanoparticule [8]. Par conséquent, les nanocomposites résultants ne révèlent pas les propriétés théoriques attendues. Pour obtenir une interface à faible tension interfaciale entre les nanoparticules et le HDPE, il faut augmenter leur compatibilité. A cette fin, deux approches ont été largement utilisées, l'approche covalente et l'approche non covalente.

- L'approche covalente vise à créer des liaisons chimiques covalentes entre la nanoparticule et un agent de comptabilisation.
- L'approche non covalente vise à créer des interactions entre l'agent de comptabilisation et la surface de la nanoparticule.

Le mélange à l'état fondu est une méthode pratique pour produire des nanocomposites. Cette méthode utilise des forces de cisaillement élevées et une haute température pour davantage disperser les nanoparticules au sein de la matrice thermoplastique, grâce à un équipement conventionnel utilisé pour traiter les polymères industriels. En comparaison avec la voie en solution,

la voie fondue est une méthode simple, efficace et très appréciée par les industriels. Cependant, cette méthode pose problème pour les nanoparticules organiques : elles sont thermiquement peu stables, notamment lorsque la température de transformation avoisine 200 °C.

CHAPITRE 1

PRÉSENTATION DU SUJET DE THÈSE

La recherche académique sur la science des nanocomposites à base de polymère est d'un intérêt certain pour la société actuelle. L'industrie de ces matériaux s'accroît sans cesse. De nombreuses technologies (depuis l'avion jusqu'aux batteries de téléphones mobiles) recourent à un grand nombre de nanoparticules possédant chacune des propriétés spécifiques. Elles permettent de créer des nanocomposites adaptés aux conditions d'utilisation visées. Beaucoup d'opportunités technologiques pour les nanocomposites ont émergé ces dernières années dans plusieurs domaines: énergie, environnement, santé, transport.

L'effet des nanoparticules a entre autres été investigué sur la cristallinité, la microstructure, les transitions thermiques, la relaxation moléculaire, l'interaction polymère-charge et la viscoélasticité. Les nanocomposites utilisés pour les divers besoins de notre société sont modifiés constamment.

À ce titre, l'insertion de nanoparticules dans la matrice polymère constitue un enjeu fondamental et industriel primordial. En effet, leurs propriétés de charge, leur nature et leur présence au sein de la matrice modifient sensiblement les propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou optiques de celle-ci ou elles contribuent plus simplement à réduire le prix de revient du matériau transformé. Les nanoparticules peuvent être d'origine végétale ou minérale. Leur structure chimique peut être différente ou proche de la structure de la matrice dans laquelle elles sont insérées. Ce matériau, qualifié donc de nanocomposite, constitue une section à part de la science des matériaux.

La science des nanocomposites ouvre de multiples perspectives d'avenir et dans la prochaine décennie elle devra relever de nombreux défis. Les concepts requérant une vigilance particulière sont :

- maîtriser la chimie des interfaces;
- structurer une architecture ordonnée à l'échelle nanométrique;
- influencer le confinement des nanoparticules pour comprendre les propriétés finales du matériau;
- comprendre la dynamique moléculaire.

Cette science est par conséquent pluridisciplinaire. La chimie est la discipline de base, responsable de l'élaboration, la modification de surface et de la synthèse. Le choix de la matière première ainsi que du procédé de transformation va induire des propriétés spécifiques à la matrice de base. Et, une fois le nanocomposite créé, il s'agit de comprendre et de maîtriser ses propriétés, directement liées à sa microstructure, voir sa nanostructure, ainsi que le type d'interaction que les nanoparticules entretiennent avec la matrice. À ce stade, il faut solliciter d'autres disciplines comme la physico-chimie, la physique ou la mécanique des matériaux. Ainsi, pour atteindre ces objectifs, un grand secteur industriel se consacre aux nanomatériaux et des programmes de recherche transversaux mais ciblés se réalisent dans la science des matériaux et leur technologie.

1.1 ORIGINALITÉ

L'originalité de ce travail se résume en deux grands points :

- L'initiation de la synthèse d'une nouvelle gamme de nanoparticules à propriétés attrayantes et utiles pour fabriquer des nanocomposites renforcés.
- Un protocole de modification chimique de la surface des nanocristaux de cellulose pour développer et élaborer de nouveaux nanocomposites à base de HDPE.

1.2 PROBLÉMATIQUE DE LA RECHERCHE

La problématique de ce projet de recherche réside dans la compatibilité entre le type de nanoparticules utilisés et leur matrice hôte, ainsi que dans le procédé de fabrication des nanocomposites à base de thermoplastiques.

Malgré sa simplicité, le procédé par extrusion, avec ses forces de cisaillement, ne permet pas à lui seul de fabriquer des nanocomposites homogènes dotés de propriétés attrayantes. La tendance des nanoparticules à s'agglomérer lors de la fabrication de nanocomposites ne facilite pas l'obtention des nanocomposites souhaités. En présence de ces agrégats, le nanocomposite perd ces propriétés et dans le meilleur des cas, il conserve les propriétés de la matrice non chargée. Les nanoparticules ont une grande surface de contact. En présence d'agrégats, le contact entre la matrice et les nanoparticules est très réduit, empêchant ces nanoparticules de se répartir dans la matrice. Par conséquent les propriétés mécaniques du nanocomposite ne sont pas améliorées. Ceci constitue donc la problématique globale de ce travail de thèse.

1.3 OBJECTIFS DE LA THÈSE

Les objectifs de ce projet de recherche sont :

- **Réaliser la synthèse de nanoparticules de Polyméthylesilsesquioxane**
 - Maîtriser la synthèse chimique par la méthode sol-gel;
 - Produire des nanoparticules de PMSQ utilisables comme nanocharge des thermoplastiques;
 - Caractériser les nanoparticules de polyméthylesilsesquioxane.
- **Développer une nouvelle approche écologique pour la modification chimique des nanocristaux de cellulose**
 - Développer une procédure pour la modification chimique des CNC dans un milieu aqueux, afin d'augmenter leurs dispersion et solubilité dans les solvants organiques et dans les matrices polymères;
 - Caractériser ce nouveau produit (CNC modifiés) en recourant à une variété de techniques.

- **Développer une stratégie pour la fabrication des nanocomposites à base de polyéthylène haute densité et chargé de nanoparticules de PMSQ et CNC modifiés**
 - Optimiser les conditions de mise en œuvre des nanocomposites polymères;
 - Maîtriser la technique d'extrusion pour la production des nanocomposites polymères en utilisant des charges de tailles nanométriques;
 - Comprendre les phénomènes mis en jeu au niveau microscopique pour comprendre le comportement macroscopique des nanocomposites.

Le HDPE, exemple de thermoplastique, est la matrice considérée dans ce travail. Les résultats obtenus peuvent être projetés sur d'autres thermoplastiques ayant une température de transformation inférieure à 200 °C. La voie fondue est la méthode de transformation utilisée pour la fabrication des nanocomposites. Nous avons utilisé les nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane et les CNC pour cette étude.

Nous avons d'abord modifié chimiquement les CNC, utilisés pour renforcer le HDPE, par le méthyltriméthoxysilane pour :

- améliorer leur stabilité thermique;
- réduire leur énergie de surface;
- garantir par la suite leur dispersion dans la matrice polymère et une bonne adhérence interfaciale avec celle-ci.

Nous avons ensuite porté notre attention sur la synthèse et le développement de nanoparticules, l'élaboration de nanocomposites ainsi que sur les variations des propriétés thermomécaniques liées au renforcement du HDPE.

- L'état de dispersion des nanoparticules dans le HDPE est étudié par microscopie électronique;
- L'étude des propriétés mécaniques des nanocomposites élaborés est réalisée par des tests mécaniques en mode traction;
- Leurs propriétés thermomécaniques ont été étudiées par l'analyse mécanique dynamique.

Nous exposons dans ce travail :

- Un état de l'art portant sur les nanoparticules les plus fréquemment utilisées dans le renforcement des thermoplastiques, sur les méthodes de fabrication des nanocomposites à matrice polymère et sur l'intérêt de ce type de nanocomposite. Les résultats obtenus de la synthèse de nanoparticules de PMSQ et de modification de la surface des CNC;
- Les résultats d'élaboration et de caractérisation des nanocomposites HDPE-PMSQ et HDPE-CNC;
- La relation structure/propriétés des nanocomposites à base de HDPE et chargés de nanoparticules de PMSQ et de CNC modifiés;
- Une étude de l'effet des nanoparticules sur les propriétés mécaniques de ces nanocomposites, mis en avant par des caractérisations appropriées : étude en mode traction, comportement thermomécanique par analyse mécanique dynamique.

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Les nanocomposites sont des matériaux composites, composés de deux phases ou plus dans lesquels au moins une des dimensions d'une phase est inférieure à 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Ils sont composés d'une phase majoritaire appelée «matrice» et d'une phase nanométrique qui représente le nanorenfort. Les matériaux nanocomposites sont appropriés pour surmonter les limites des composites conventionnels, tout en posant des défis de préparation liés au contrôle de la composition élémentaire, de la dispersion et de la distribution de la phase nanométrique dans la matrice. Dotés d'un design unique et de combinaisons de propriétés absentes chez les composites conventionnels telles que la ductilité, la résistance à la rupture et la stabilité thermique, ces matériaux sont considérés comme les matériaux du 21^{ème} siècle.

Comme dans le cas des composites conventionnels, les matériaux nanocomposites se classent en trois catégories d'après la nature de leur matrice de base. Le Tableau 2.1 classe ces catégories et donne des exemples de nanocomposites pour chaque type de matrice.

Tableau 2.1

Différentes classes de nanocomposites [7]

Classe	Exemples
Céramique	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/Ni , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nanotubes de carbone}$
Métal	$\text{Fe-Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/Cr , Fe/MgO , $\text{Mg}/\text{Nanotubes de carbone}$
Polymère	Polymère/argile, polyester/ TiO_2 , polymère/Nanotubes de carbone, polymère/silsesquioxanes, Polymère/nanocristaux de cellulose

Les céramiques résistent bien à l'usure et offrent une bonne stabilité thermique et chimique. Cependant, certaines céramiques possèdent une faible dureté à haute température. Ceci a toujours été un obstacle pour leur utilisation dans des domaines qui nécessitent des fortes sollicitations mécaniques, comme par exemple des équipements industriels (turbines, moteurs, échangeurs thermiques) et de l'aéronautique (tête de fusée). Pour surmonter cette limitation, les céramiques ont

fait l'objet de beaucoup d'attentions, visant leur renforcement mécanique par des nanoparticules. Par exemple, l'incorporation de composants dissipant l'énergie tels des nanoparticules de titane et de carbure de silicium dans la matrice céramique augmente sa résistance à la rupture [9, 10]. Ces nanocharges, jouant le rôle d'éléments de pontage, préviennent ou diminuent les risques de fissuration, et renforcent ainsi le matériau composite.

Les nanocomposites à matrice métallique désignent des matériaux constitués d'un métal ductile ou d'une matrice d'alliage dans laquelle on incorpore un matériau de renforcement nanométrique. Ces matériaux combinent des caractéristiques métalliques et céramiques, c'est-à-dire une ductilité et une ténacité avec une résistance mécanique et un module d'Young élevé. Ainsi, les nanocomposites à matrice métallique permettent de fabriquer des matériaux résistant très bien au cisaillement et à la compression, autorisant des applications à des températures d'utilisation élevées. Ce type de nanocomposites montre un potentiel d'application extraordinaire dans de nombreux domaines, comme les industries aérospatiale et automobile, et dans le développement de matériaux structurels [11].

Les matériaux polymères sont largement utilisés dans l'industrie, la plasturgie en particulier, en raison de leur légèreté et de leur faible coût de fabrication. Cependant, ces matériaux présentent certains inconvénients : un faible module d'Young, une faible tenue en température et une faible résistance mécanique par rapport aux métaux et aux céramiques. Ici aussi, le fait d'incorporer des nanocharges dans la matrice polymère renforce leurs propriétés mécaniques.

Ces nanocharges sont de natures diverses : métallique, organique, inorganique, synthétique ou naturelle. Leurs natures et propriétés offrent des voies de développement originales aux nanocomposites à matrice polymère. Outre leur effet de renfort mécanique, ces nanocharges confèrent aux polymères une bonne résistance à la température élevée, des propriétés ignifuges, diminuent ou augmentent leur conductivité électrique et leur perméabilité aux gaz.

Les nanocomposites présentent plusieurs avantages par rapport aux composites classiques. Le principal avantage réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour

un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés que les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

- L'ajout de microcharges dans une matrice polymère en améliore quelques propriétés telles que la rigidité et la dureté, mais au détriment d'autres propriétés comme la ductilité et les propriétés thermiques et barrières.
- L'incorporation de nanocharges dans la matrice polymère garantit la conservation des propriétés initiales de la matrice, à savoir la légèreté et la ductilité [12, 13].

L'efficacité de renforcement de ces nanomatériaux à des teneurs allant de 2 à 8% [14], est comparable à l'ajout de 40-50% de fibres dans les composites conventionnels, limitant ainsi la dégradation des propriétés que provoque par ailleurs un tel ajout de charges macroscopiques [15].

2.1 LES NANOCOMPOSITES À BASE DE THERMOPLASTIQUE

La nanotechnologie est un des domaines les plus populaires en recherche et développement dans pratiquement toutes les disciplines d'ingénierie. Cela inclut évidemment la technologie des nanocomposites à base de polymère. La demande croissante de matrices polymères aux propriétés améliorées, en particulier pour leur légèreté de structure et leur multifonctionnalité, a fortement influencé les chercheurs à s'orienter vers les nanomatériaux en tant que renforts. Cet intérêt découle de la capacité de ces nanoparticules à améliorer d'une façon remarquable, même à faibles doses, les propriétés des polymères, en comparaison avec les composites conventionnels. Les propriétés attrayantes des nanomatériaux tels que les argiles, les CNC, les nanotubes de carbone, les graphènes, les nano-oxydes (par exemple la silice et l'oxyde de titane) ont permis de créer des nanocomposites multifonctionnels aux propriétés macroscopiques extrêmement intéressantes. Les excellentes propriétés électriques, thermiques, mécaniques, optiques, d'effet barrière, antibactériennes et anti-rayures de ces nanocomposites ont été rapportées [3, 16-19]. Les résultats s'améliorent continuellement. Cependant leur développement prend beaucoup de temps. Les

nanoparticules ont en effet la fâcheuse tendance à s'agglomérer. Cela limite leur dispersion dans la matrice hôte avec pour conséquence une faible amélioration des propriétés visées. Ceci a toujours représenté un obstacle majeur pour recourir à ces nanocharges pour renforcer les matrices polymères. Le Tableau 2.2 donne un aperçu des domaines d'application des nanocharges bien connues et largement étudiées.

Tableau 2.2

Domaine d'application des différentes nanocharges [3]

Domaine d'application	Type de nanocharges
Propriétés antibactériennes	TiO ₂ , ZnO, CuO, nanoparticules d'argent
Propriétés électriques	Nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, graphène
Propriétés mécaniques	Nanocristaux de cellulose, argile, Nanotubes de carbone, graphène
Ignifuges	Argile, Nanotubes de carbone
Propriétés barrières	Argile
Modification de surface	SiO ₂
Revêtement	SiO ₂ , ZnO

Près de 85% des polymères fabriqués dans le monde sont à base de thermoplastique. Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur et durcissent après refroidissement. Ils sont amorphes ou semi-cristallins. Les thermoplastiques sont classés majoritairement en deux grandes familles :

- les polyoléfines, dont la température de mise en œuvre est inférieure à 200 °C. Les plus utilisées dans l'industrie de plasturgie comprennent le polyéthylène basse densité (LDPE) ou haute densité (HDPE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS);
- les polyesters dont la température de mise en œuvre est supérieure à 200 °C. Les plus utilisés sont : le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polycarbonate (PC).

Les polyoléfines sont constituées de macromolécules linéaires ou ramifiées avec des interactions intra- et intermoléculaires leur conférant une structure moléculaire rigide. Cette rigidité est cependant toute relative, en fonction de l'intensité de sollicitation à laquelle le polymère est soumis. Le Tableau 2.3 montre les propriétés de quelques thermoplastiques les plus utilisés dans la fabrication de nanocomposites. Généralement, les propriétés mécaniques et la résistance thermique

des polyoléfines sont faibles, si on les compare à d'autres matériaux tels que les composites. Cela explique pourquoi on déploie beaucoup d'efforts pour améliorer les propriétés mécaniques des thermoplastiques en polyoléfines en y incorporant des nanorenforts.

Tableau 2.3
Caractéristiques de quelques thermoplastiques

Types de thermoplastiques	Caractéristiques
PVC (Polychlorure de vinyle)	Rigide, imperméabilité, résistance chimique
PC (Polycarbonate)	Grande transparence et résistance aux chocs
PP (Polypropylène)	Rigidité, souplesse et transparence
HDPE (Polyéthylène haute densité)	Malléabilité et faible rigidité
PET (Polyéthylène téréphtalate)	Dureté et légèreté
PA (Polyamide)	Résistance, flexibilité et légèreté

2.2 LES SILSESQUIOXANES

Les silsesquioxanes sont des nanomatériaux reconnus pour leur grand potentiel en tant que nanocharges qui rentrent dans la fabrication de divers matériaux avancés. On retrouve leurs applications dans la catalyse, la chimie de coordination et dans la science des matériaux où ils agissent comme nanorenforts dans des nanocomposites organiques-inorganiques [20-22]. La famille des silsesquioxanes regroupe des composés caractérisés par un rapport de 1,5 entre les atomes d'oxygène et de silicium [4]. Leurs structures rejoignent la formule générale suivante: $(R-SiO_{1,5})_n$ (n = nombre pair) [20]. La simplicité relative de cette formule chimique n'empêche pas l'existence d'une grande variété de structures de silsesquioxanes, impliquant une large gamme de propriétés et conduisant par conséquent à différents champs d'application. De la même façon, la grande variété de structures des substituants organiques R attachés à l'atome de silicium, génère des propriétés très diverses dans les matériaux finaux.

Les quatre structures les plus courantes décrites dans la littérature sont :

- (1) des composés en cage fermée connus sous le nom de silsesquioxanes oligomères polyédriques (POSS);
- (2) des structures en cage ouverte;

- (3) des structures d'échelle bidimensionnelle;
- (4) des structures aléatoires qui ne montrent aucune organisation régulière.

Les variations sont basées sur les différents schémas de substitution de l'atome de Si dans l'unité précurseur. Il porte toujours quatre substituants dans un environnement tétraédrique, dont trois sont des atomes d'oxygène qui agissent comme des unités de liaison à d'autres atomes de silicium. Ce type de connexions conduit à obtenir des objets à une, deux ou trois dimensions. Des exemples de structures possibles sont montrés dans la Figure 2.1.

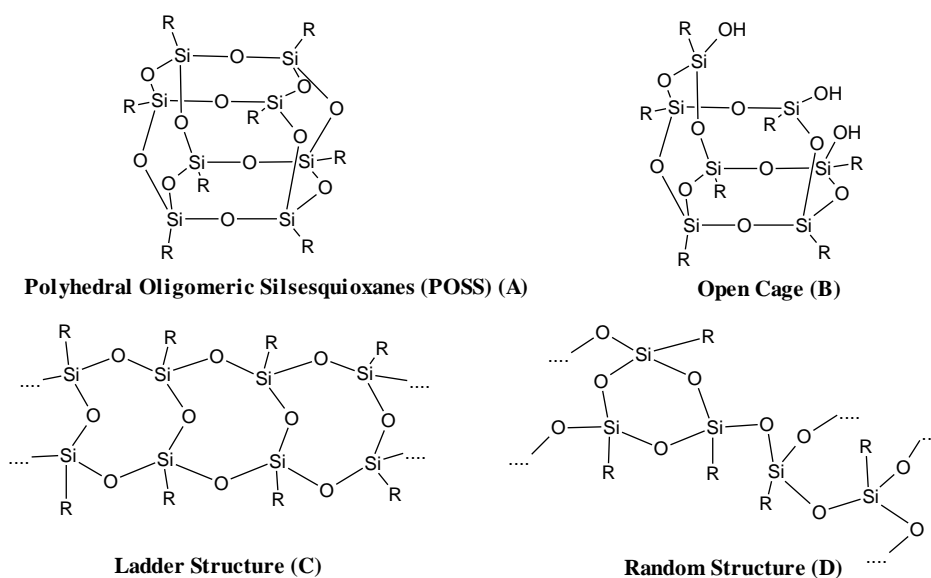


Figure 2.1 : Exemples de structure des silsesquioxanes : (A) POSS, (B) cage ouverte, (C) structure d'échelle et (D) structure aléatoire [6]

La dimension nanométrique des silsesquioxanes, combinée avec d'autres propriétés, justifie l'intérêt que les scientifiques leur ont accordé ces dernières années, principalement parce qu'ils peuvent être utilisés comme nanocharges dans l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère.

L'avantage majeur des structures des silsesquioxanes dans la préparation de cette classe de matériaux est la diversité des groupes fonctionnels sur l'atome du silicium, combinée avec leurs structures tridimensionnelles.

- **Le noyau de silice fournit une rigidité en plus de propriétés thermiques et mécaniques;**
- **Les groupes organiques fournissent des fonctionnalités agissantes :**
 - comme compatibilisant pour améliorer la dispersion de ces nanocharges dans des matrices polymères;
 - comme agents de liaison intermoléculaire dans une matrice organique.

Ce mélange de fonctions inorganiques et organiques couplé aux dimensions nanométriques mènent aux propriétés intermédiaires de celles des matériaux céramiques et des polymères classiques. Ainsi, lorsqu'on mélange ces nanomatériaux silsesquioxanes avec des matériaux polymères, de nouvelles propriétés sont générées.

Dans cette section, nous nous intéresserons aux types de silsesquioxanes les plus cités dans la littérature :

- les silsesquioxanes sous forme de cage fermée (les POSS);
- les polysilsesquioxanes à structure d'échelle.

Nous présenterons des exemples de structures, des méthodes de synthèse et l'application comme agent de renforcement des polymères avec ces matériaux.

2.3 SYNTHÈSE ET STRUCTURES DES SILSESQUIOXANES

La synthèse des silsesquioxanes nanostructurés se base sur des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs alcoxysilanes substitués, $R-Si-(OR')_3$, contenant des liaisons Si-C non hydrolysables ou de précurseurs chlorosilanes [23]. Dans la synthèse de silsesquioxanes $R-Si-(OR')_3$ par condensation en présence d'eau, on sait que de nombreux facteurs influencent les réactions et les structures résultantes, tels que la nature du groupement R' et R , le solvant utilisé, la concentration initiale des réactifs, la température, le pH et le temps de la réaction [23, 24]. Parmi eux, l'eau liée à la réaction d'hydrolyse des alcoxysilanes pour donner le tri-silanol et le solvant utilisé

pour solubiliser le précurseur peuvent jouer un rôle important dans cette synthèse et influence énormément la structure finale du silsesquioxane.

Les différentes structures de silsesquioxanes dépendent de la connexion et de la régularité des unités de base $\text{RSiO}_{1.5}$. Les structures en cage sont des objets tridimensionnels avec une structure de noyau symétrique, alors que les structures aléatoires sont tridimensionnelles sans aucun ordre (Figure 2.1). En revanche, les structures en échelle bidimensionnelles montrent un degré d'ordre qui est basé sur les substituants connectés à chaque atome de silicium. Toutes les morphologies ont en commun le même schéma de substitution à chaque atome de Si à savoir, trois atomes d'oxygène et un atome de carbone ou un atome d'hydrogène.

2.3.1 Les polyhédriques oligomérique silsesquioxane

Les polyhédriques oligomérique silsesquioxane (POSS), de type cage ayant une composition chimique $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ (notés également T_n) existent sous différentes tailles ($n=6, 8, 10, \dots$). La Figure 2.2 montre quelques exemples de silsesquioxanes en forme de cage. En particulier, on s'est fort intéressé aux nanoparticules de silsesquioxanes T_8 de structure cubique sous forme de cage en raison de leur potentiel d'utilisation dans les domaines optique, électronique et d'ingénierie. Ces structures nanocristallines, largement commercialisées sous le nom de POSS sont composées d'un noyau de silice parfaitement défini dans l'espace (d'une taille atteignant 1 à 3 nm) et lié de manière covalente à huit groupements R [25]. Les groupes R peuvent être polaires ou apolaires.

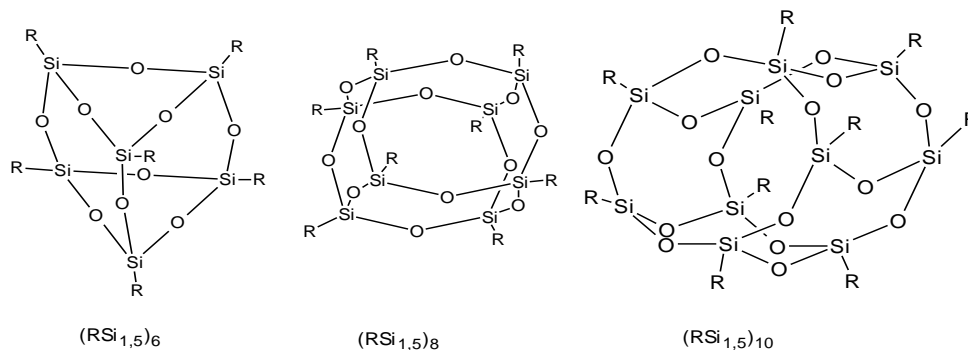


Figure 2.2 : Exemples de tailles des silsesquioxanes de type cage

Une variété de silsesquioxanes ayant divers groupements R fonctionnels de structures sous forme de cage a été développée (Figure 2.3). Par conséquent, ces composés inorganiques bien définis sont considérés comme des nanomatériaux structurés idéaux pour la préparation de nanocomposites en particulier ceux à base de thermoplastique.

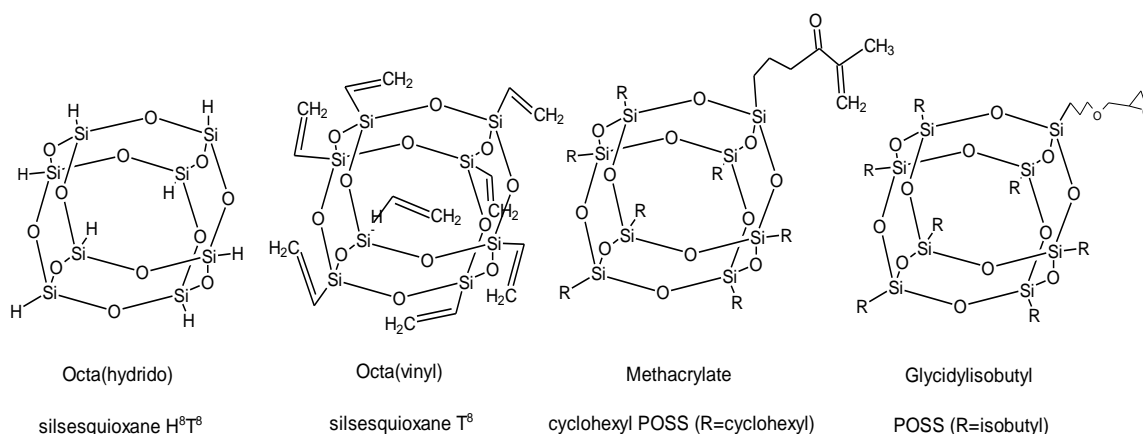


Figure 2.3 : Des dérivés des POSS sous forme de cage avec différents substituants

Les premiers composés POSS sous forme de cage ont été synthétisés dans les années 1940 lorsque Scott a isolé le système Me_8T_8 hautement symétrique par réarrangement thermique du méthylepolysiloxane à chaîne ramifiée [26]. Cependant, une caractérisation correcte n'a été possible qu'en 1955, lorsque la cristallographie aux rayons X a révélé la structure cristalline de ce composé [27]. Au cours des années, les méthodes catalysées par les acides et les bases ont montré leur capacité à créer des molécules POSS avec une variété de groupes organiques R mais souvent avec des rendements relativement faibles [24].

Généralement, la formation des structures en cage est un processus difficile requérant un contrôle minutieux de plusieurs paramètres, comme la concentration du précurseur de silane dans la solution ($RSiOR'$ ou $RSiCl$), la nature du solvant, le type de catalyseur utilisé, le caractère du substituant R et le groupe fonctionnel, le type du précurseur de silane initial, la température, la solubilité du POSS dans l'environnement de la réaction et le plus important, le taux d'addition d'eau comme réactif d'hydrolyse.

2.3.2 Les polysilsesquioxanes à structure d'échelle

Les polysilsesquioxanes à structure d'échelle appartiennent à la classe des polymères à double chaîne. Ces polymères, comparés aux polymères à chaîne unique, possèdent une résistance beaucoup plus élevée face à la dégradation thermique et chimique ainsi qu'une excellente résistance mécanique [28, 29]. Les polysilsesquioxanes peuvent être obtenus par hydrolyse et condensation des précurseurs respectifs de type $R-SiX_3$ ($X=Cl, OR'$). La formation de structure amorphe est possible en absence de contrôle du processus de condensation. Cependant, dans des conditions de réaction contrôlée (concentration d'eau, température de l'hydrolyse et de la condensation, le solvant et le catalyseur), il est possible de former des polysilsesquioxanes à structure cristalline d'échelle. Le premier exemple de ce type de silsesquioxanes était un polyphénylsilsesquioxane rapporté par Brown en 1960 [30]. Une structure de type échelle du polyphénylsilsesquioxane de masse moléculaire élevée (Mw) a été produite par polycondensation. Cette découverte a mené de nombreux groupes de recherche à pousser des recherches approfondies sur les mécanismes réactionnels de formation des structures d'échelle [31, 32].

Plusieurs chercheurs [33-37] ont rapporté de nouvelles voies de synthèse vers des polysilsesquioxanes parfaits dotés de structures d'échelle. Ces travaux novateurs ont permis d'élucider la structure des polysilsesquioxanes en échelle et ont révélé qu'une structure peut se concrétiser par la polycondensation de groupes intermédiaires bien définis. En effet, Gunji *et al.* [37] ont développé une nouvelle méthode de synthèse de polysilsesquioxane fonctionnalisé à structure d'échelle (Figure 2.4). Cette méthode est basée sur une synthèse organique de précurseur silsesquioxane cyclique; ensuite condensé afin de former un polymère à poids moléculaire élevé.

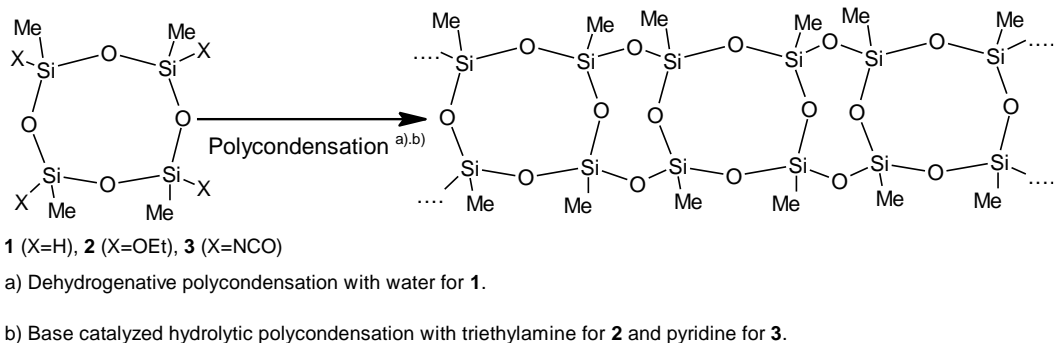


Figure 2.4 : Schéma réactionnel de synthèse de polyméthylsilsesquioxane [37]

Zhang *et al.* [34] ont aussi réussi à synthétiser le polyphénylsilsesquioxane à structure d'échelle à haut poids moléculaire par une nouvelle approche (Figure 2.5). Cette approche se base sur trois étapes successives : auto-organisation des monomères en solution, lyophilisation puis polycondensation confinée en surface. Une superstructure d'échelle, qui a servi de matrice pour diriger la polycondensation, a été auto-assemblée à partir du monomère de départ dans une solution d'acétonitrile. Après cela, cette superstructure a été lyophilisée pour former une couche mince sur la surface interne d'un flacon. Par la suite, la polycondensation de la couche mince monomérique ordonnée a été réalisée sous une atmosphère inerte. Cette stratégie a augmenté la régularité d'échelle du polyphénylsilsesquioxane en empêchant des complications courantes rencontrées dans la polycondensation en solution de monomères contenant du silanol, telles que des réactions secondaires de cyclisation et de gélification.

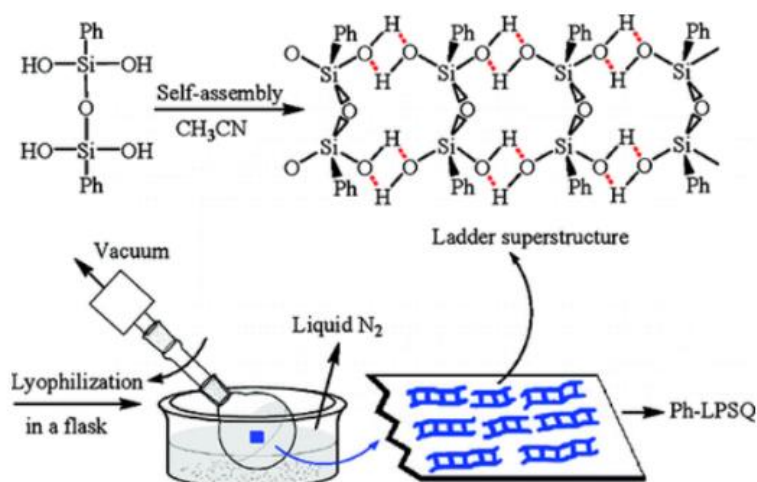


Figure 2.5 : Schéma de synthèse d'une superstructure d'échelle de polyphénylsilsesquioxane selon Zhang et al. [34]

Synthétiser des polysilsesquioxanes à structure d'échelle à structure régulière est très difficile, car non seulement il faut former une simple chaîne de polymère mais il faut aussi établir des liaisons avec une seconde chaîne. Par conséquent, trois liaisons doivent être réalisées de préférence de manière stéréorégulière. Une voie de synthèse très réussie de polysilsesquioxanes à structure d'échelle est la méthode dite de 'polymérisation progressive par couplage' [38] (Figure 2.6). Cette méthode implique une pré-aminolyse du trichlorosilane avec la 1,4-phénylènediamine. Grâce à des liaisons hydrogènes entre les précurseurs couplés autoassemblés, une structure d'échelle de silsesquioxane à pont organique peut être formée. Une hydrolyse et une polycondensation conduisent par la suite à la formation du polysilsesquioxane à structure d'échelle stéréorégulière.

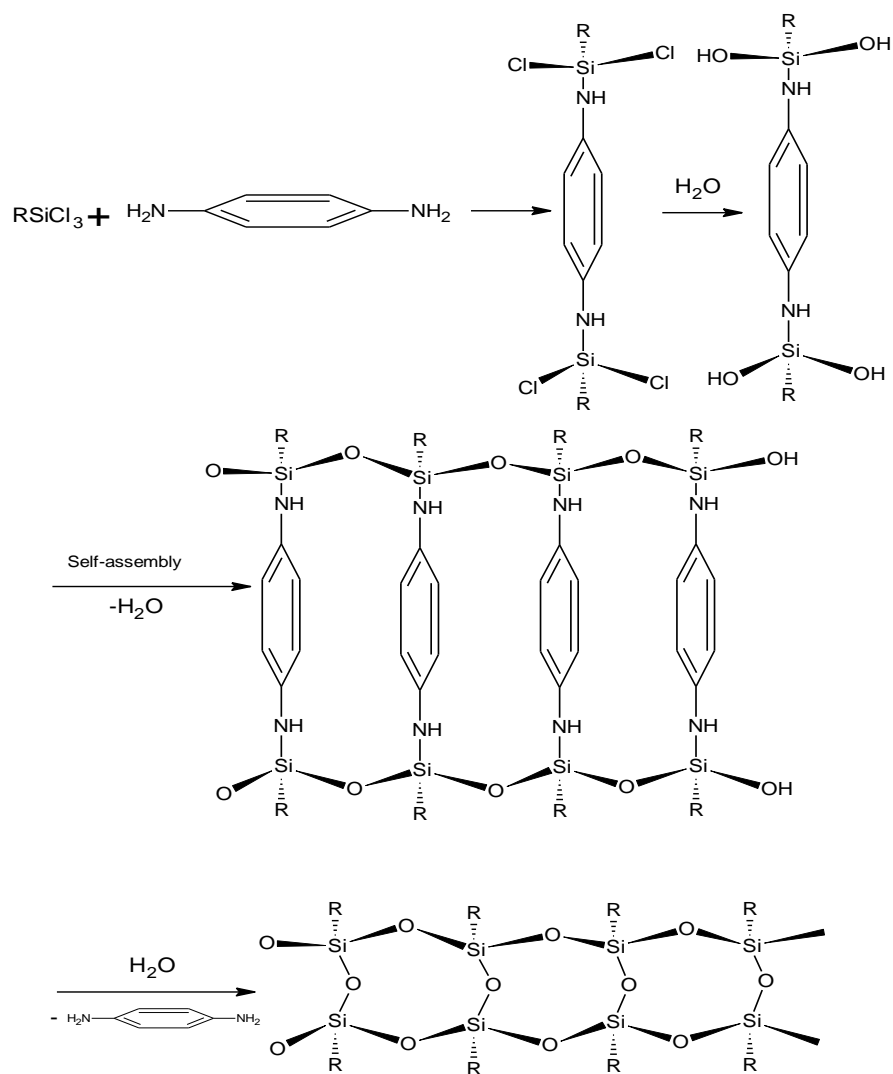


Figure 2.6 : Schéma réactionnel de la synthèse de polysilsesquioxane à structure d'échelle par la méthode de polymérisation progressive par couplage [38]

Comme indiqué ci-avant, en principe, le polysilsesquioxane est obtenu par hydrolyse et condensation de silane de type RSiX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, OR). Par conséquent, la synthèse par la méthode de sol-gel à partir de ces précurseurs peut produire des silsesquioxanes qui appartiendraient également à cette classe de matériaux si les groupes silanols (Si-OH) formés de manière intermédiaire se condensaient complètement en groupes Si-O-Si . La synthèse par la méthode sol-gel est considérée comme une voie de synthèse chimique douce, efficace et moins compliquée en comparaison avec la plupart des synthèses organiques. Cette méthode consiste en une série de réactions d'hydrolyse et de condensations d'alcoxydes métalliques. La méthode sol-gel est rarement utilisée pour

synthétiser des silsesquioxanes. Cette technique est largement utilisée pour synthétiser des nanoparticules de silice à partir de précurseurs de type tétraméthoxysilane et tétraéthoxysilane (abrégé TMOS et TEOS respectivement) [39]. La méthode sol-gel a été utilisée pour la synthèse des nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane qui font l'objet de ce travail de thèse. Nous en discuterons dans un chapitre ultérieur.

2.4 LES SILSESQUIOXANES COMME NANOCHARGE DES THERMOPLASTIQUES

Les silsesquioxanes peuvent servir de nanorenforts dans le domaine des nanocomposites à base de thermoplastiques. Ces matériaux sont considérés comme des matériaux hybrides : organique/inorganique. Le réseau inorganique silicium-oxygène dans les silsesquioxanes stabilise ces matériaux et leurs groupes organiques superficiels sont compatibles avec des matrices thermoplastiques. Par conséquent, une morphologie fine peut être générée. En effet, l'ajout des composants hybrides organique/inorganiques dans les polymères organiques modifie les propriétés mécaniques, thermiques, électriques et optiques de la matrice polymère.

En raison de leur grande variété de groupes fonctionnels sur leur surface, les POSS sont considérés comme le type de silsesquioxanes le plus étudié dans le domaine des nanocomposites par comparaison aux polysilsesquioxanes. Shiao et Feng-Chih [19] ont développé une étude sur le potentiel des POSS dans la préparation et l'amélioration des propriétés des nanocomposites. Contrairement au POSS, l'utilisation des polysilsesquioxanes à structure d'échelle comme nanocharges dans des polymères organiques est relativement peu étudiée. Dans la littérature, on trouve quelques études sur des matériaux composites à base de polyimide, de copolymère éthylène acétate de vinyle et de polyphénols. Dans ce qui suit, nous présenterons un exemple de composites à base de polyimide chargé de polysilsesquioxane.

En 2011, Gao *et al.* [40] ont préparé des composites à base de polyimide (PI) et de particules de polyphénylsilsesquioxane (PPSQ) organo-modifiées. À partir du phényltriméthoxysilane, utilisé comme précurseur, et par une approche acide-base en deux étapes, ces chercheurs ont réussi à préparer un polyphénylsilsesquioxane à structure d'échelle sous forme de particules de taille

micrométrique. Ensuite, un polyphénylsilsesquioxane fonctionnalisé par le nitrophényle (LPNPPSQ) et un polyphénylsilsesquioxane à fonctionnalité aminophényle (LPAPPSQ) ont été préparés par nitration du phénylsilsesquioxane dans du HNO_3 suivie d'une réduction par un catalyseur Pd/C. Comme le montre la Figure 2.7, la séparation des phases s'est produite entre la matrice PI et la charge LPPSQ, mais elle ne s'est pas produite entre PI et LPNPPSQ ou LPAPPSQ. Gao *et al.* ont constaté que les groupes fonctionnels contenant des azotes dans les PPSQ pouvaient améliorer les interactions interfaciales et la dispersion de ces nanocharges dans le PI. Par conséquent, ceux-ci offrent aux films de meilleures propriétés mécaniques et des températures de transition vitreuse plus élevées.

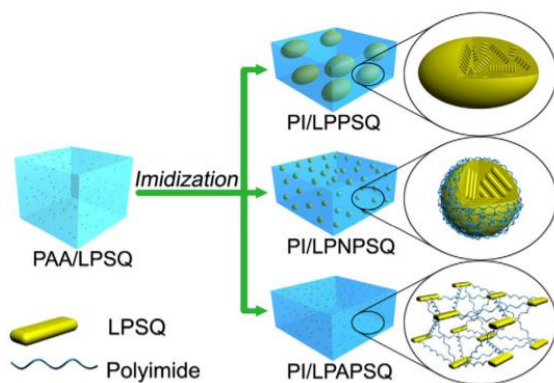


Figure 2.7 : Schéma de synthèse du nanocomposite Polyimide (PI)/Polysilsesquioxane (PSQ) (10 % massique du PSQ dans le PI). PAA: Poly(amic acid); LPSQ: Ladder-like PSQ. LPPSQ: Ladder-like polyphenylsilsesquioxane; LPNPSQ: Ladder-like poly (nitrophenyl)silsesquioxane; LPAPPSQ: Ladder-like Poly(aminophenyl) silsesquioxanes [40]

Le Tableau 2.4 montre les propriétés mécaniques, à savoir le module de Young, la résistance à la traction et l'élongation à la rupture du PI et ses nanocomposites. Comme indiqué, et par comparaison au PI non chargé, l'amélioration observée des propriétés mécaniques des nanocomposites a été liée à la bonne compatibilité entre la charge et la matrice polymère. De ce fait, le nanocomposite PI/LPAPPSQ possède le module de Young le plus élevé, la meilleure résistance à la traction. L'élongation à la rupture est utilisée pour exprimer l'extensibilité et le mouvement des chaînes polymères, également fortement liés à l'adhérence interfaciale entre deux phases. Malgré la bonne compatibilité entre la charge (LPAPPSQ) et le PI, l'élongation à la rupture a diminué de

30% pour le PI à 12% pour le nanocomposite PI-LPAPPSQ. La présence de réticulations chimiques dans le nanocomposite en serait la cause.

Tableau 2.4

Les propriétés mécaniques du PI et de ses nanocomposites (taux massique de renfort est de 10%) [40]

Nanocomposite	Module d'Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Élongation à la rupture (%)
PI	2,0	124	30
PI/LPPSQ	1,9	118	36
PI/LPNPSQ	2,3	132	24
PI/LPAPSQ	2,8	130	12

Trois ans plus tard, Lili Zhang *et al.* [41] ont réussi à préparer des composites à base de polyimide chargé de particules de polyphénylsilsesquioxane. La solubilité des deux phases dans le solvant organique diméthylacétamide a facilité la fabrication de ce type de matériau hybride. Ils ont utilisé deux types de particules polysilsesquioxanes à structure d'échelle :

- le polyphénylsilsesquioxane (PPSQ);
- le poly(nitrophénylsilsesquioxane) (nPPSQ), dérivé du précédent.

L'introduction du groupement nitro dans les polyphénylsilsesquioxane, selon les auteurs, avait pour objectif de créer une surface de ces particules compatible avec celle du polyimide afin d'améliorer l'adhésion entre la charge et la matrice. L'effet du PPSQ et du nPPSQ et de leurs teneurs sur les propriétés mécaniques de ces composites a été étudié. Le Tableau 2.5 résume les résultats du test mécanique en mode traction sur ces composites. La résistance à la traction et le module de Young des composites PI / PPSQ connaît un optimum avec l'incorporation de 2,5% en masse de PPSQ. Ensuite, plus on ajoute du PPSQ, plus la résistance mécanique du composite diminue. Cette chute des propriétés mécaniques de ces composites est liée au caractère non polaire du PPSQ en comparaison avec le PI considéré comme une matrice polaire. De plus, peu de liaisons hydrogènes sont induites entre les groupes amide dans le PI et les groupes silanol terminaux dans le PPSQ. Dans ce cas, la teneur élevée en PPSQ a entraîné une diminution des données mécaniques,

attribuée par conséquent à la séparation des phases ainsi qu'à l'agrégation des charges en raison de la mauvaise compatibilité entre les deux phases.

En ce qui concerne les composites PI/nPPSQ, c'est l'inverse. La résistance à la traction et le module de Young augmentent avec l'augmentation de la teneur en nPPSQ, même à un niveau de 30% en masse (voir Tableau 2.5). En effet, la meilleure dispersion de la charge et sa meilleure adhérence interfaciale avec la matrice améliorent efficacement les mécanismes de transfert de contrainte entre le PI et le nPPSQ. En effet, les groupes nitro dans nPPSQ ont créé des liaisons hydrogènes avec les groupes amides du PI, ce qui améliore la compatibilité entre nPPSQ et la matrice PI.

Tableau 2.5

Propriétés mécaniques du polyimide et de ses composites à différentes teneurs de particules de polyphénylsilsesquioxanes [41]

Composite	Teneur massique (%)			Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Élongation à la rupture (%)
	PI	PPSQ	nPPSQ			
PI	100	-	-	124	2,13	29,4
PI-P2.5	97,5	2,5	-	132	2,19	35,2
PI-P5	95	5	-	123	2,09	28,4
PI-P10	90	10	-	114	2,04	21,6
PI-P15	85	15	-	99	2,00	17,7
PI-P20	80	20	-	95	1,95	17,0
PI-NP10	90	-	10	122	2,42	19,4
PI-NP15	85	-	15	122	2,32	17,9
PI-NP20	80	-	20	127	2,46	15,5
PI-NP25	75	-	25	129	2,58	14,6
PI-NP30	70	-	30	145	2,90	12,5

2.5 LES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE

La cellulose est le biopolymère le plus abondant dans la nature. Ce polysaccharide constitue le composant structurel principal des plantes. Depuis sa découverte et son extraction en 1838 par Anselme Payen, de multiples études approfondies des propriétés physiques et chimiques de la cellulose ont été menées [42]. La cellulose est une chaîne linéaire de molécules de glucose. L'unité récurrente est constituée de deux anhydroglucoses $(C_6H_{10}O_5)_n$ où $n = 10\ 000$ à $15\ 000$ selon la source de cellulose (Figure 2.8).

Les homopolymères linéaires de l'anhydroglucose sont formés par des liaisons glycosidiques β - (1 \rightarrow 4) [43]. Suite à des liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaires et à la linéarité des chaînes, ces homopolymères forment une structure fibrillaire bien tassée et hautement cristalline à l'échelle nanométrique dans la biomasse native [44]. Comme le montre la Figure 2.8, la cellulose est constituée de régions hautement ordonnées (cristallines) et de nano-domaines plus désordonnés (amorphes) [45, 46]. La proportion de domaines cristallins dans la cellulose varie de 65 à 95% selon la source [47].

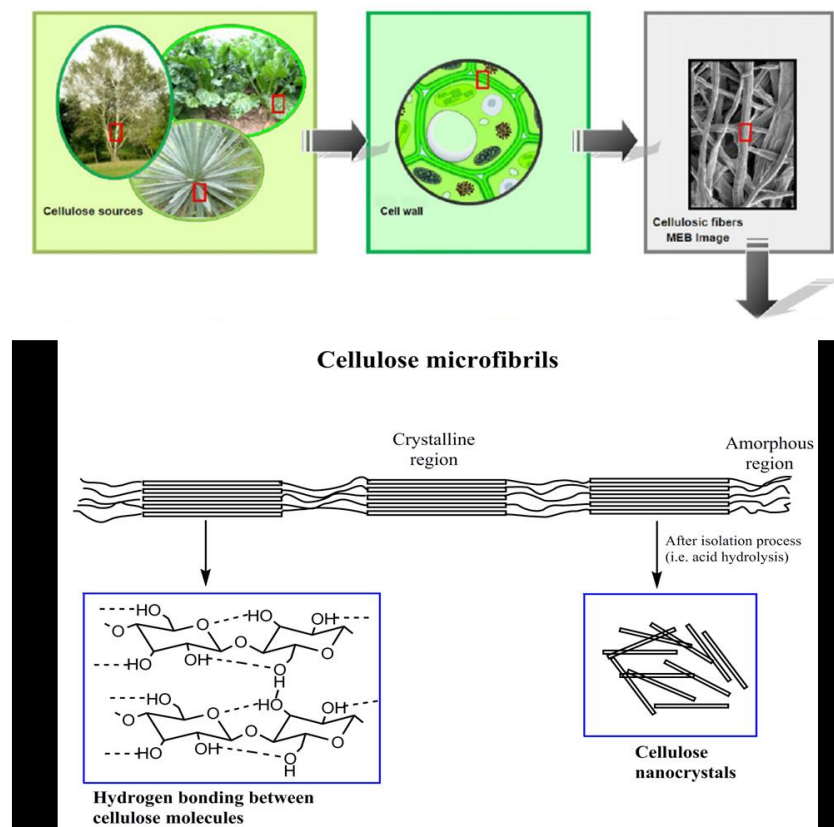


Figure 2.8 : Schéma de la structure de la cellulose et la cellulose microfibrille [48]

Ces structures cristallines au niveau nanométrique dans les fibres natives possèdent de très bonnes propriétés mécaniques. On produit différents types de nanoparticules en déconstruisant les microfibrilles à l'échelle nanométrique.

En fonction de leurs dimensions, on les classe :

- en nanocristaux de cellulose (CNC) en forme de bâtonnets, précédemment connus sous le nom de whiskers;
- en cellulose nanofibrille (CNF).

Les CNC peuvent généralement être extraits de plantes telles que le coton et le bois, ainsi que de résidus de biomasse produits par les cultures agricoles. En outre, ils peuvent également être produits par des bactéries et, dans de rares cas, trouvés dans des espèces marines comme les tuniciers [49]. La première suspension colloïdale de cellulose a été isolée dans les années 1950 par dégradation catalysée par l'acide sulfurique des fibres de cellulose. Marchessault *et al.* [50] ont trouvé qu'une suspension colloïdale de CNC obtenus par hydrolyse acide, prenait la forme d'un alignement cristallin liquide nématique. La suspension séchée présentait des agrégats de particules en forme d'aiguilles.

Des découvertes récentes suggèrent que les CNC pourraient figurer parmi les nouvelles nanocharges les plus prometteuses pour les biomatériaux et les applications d'ingénierie de nouvelle génération en raison de leurs origines renouvelables et de leurs propriétés physiques uniques.

2.5.1 Extraction des CNC

L'extraction des CNC à partir de de ses différentes sources se fait principalement par une libération des domaines cristallins en tant que nanoparticules des matériaux cellulosiques. Ce procédé nécessite une étape de prétraitement qui consiste à purifier la source de cellulose. Ce procédé peut se réaliser de trois manières différentes : chimiques / biochimiques (par exemple hydrolyse acide et traitements enzymatiques), mécaniques ou la combinaison de ces méthodes [51, 52].

La méthode la plus décrite dans la littérature est l'hydrolyse acide à l'aide de l'acide sulfurique. Ce procédé permet de produire des CNC fortement cristallins avec un rendement élevé. Ceux-ci rendent les CNC appropriés aux applications de renforcement des polymères. L'hydrolyse

par l'acide sulfurique introduit des groupements sulfates chargés à la surface des CNC et empêche leur agglomération, favorisant ainsi leur bonne dispersion dans l'eau [53]. Un processus acide typique implique une réaction d'hydrolyse acide dans des conditions contrôlées (temps, température et concentration), suivie de centrifugation, dialyse, ultrasonication et congélation-séchage de la suspension [54]. Dans ce procédé, les régions amorphes de la cellulose native sont hydrolysées préférentiellement. Les parties cristallines de la cellulose, qui résistent mieux aux attaques acides, ne sont pas endommagées [46]. D'une façon similaire, l'hydrolyse acide avec l'acide chlorhydrique peut générer des CNC de forme similaire à l'hydrolyse par l'acide sulfurique, mais leur dispersibilité est plus limitée. Les CNC produits à l'aide de l'acide chlorhydrique, ont en effet tendance à flocculer [55].

Des CNC à dimensions et morphologies diverses (facteur de forme) pourraient être obtenus en variant la source et les méthodes d'extraction utilisées comme indiqué dans le Tableau 2.6. La source commune de cellulose utilisée pour extraire les CNC, en particulier à l'échelle du laboratoire, est le coton, en raison de sa teneur élevée en cellulose.

Tableau 2.6

Vue d'ensemble des méthodes d'extraction et des dimensions des CNC obtenus à partir de différentes sources

Source de la cellulose	Méthode d'extraction	Dimensions		Référence
		L (nm)	w (nm)	
Bois	Hydrolyse acide	100-300	3-5	[56]
	Hydrolyse enzymatique	100-1800	30-80	[57]
	Chimique-mécanique	65	15	[58]
Coton	Hydrolyse acide	70-160	15	[59]
Bactéries	Hydrolyse acide	250-1000	16-54	[60]
	Hydrolyse enzymatique	100-300	10-15	[61]
Cultures agricoles	Hydrolyse acide	177-200	5-7	[51]
	Chimique-mécanique	-	5-40	[62]
	Mécanique	-	3,5-60	[63]

2.5.2 Nanocristaux de cellulose comme nanocharges dans les thermoplastiques

Dans le contexte de fabrication de nanocomposites verts, les fibres nanocellulosiques sont souvent considérées comme des candidats idéaux d'agent de renforcement de polymères. Ce

concept de renforcement est à l'origine de la possibilité d'exploiter les excellentes propriétés mécaniques et chimiques des CNC dans des applications de nanocomposites. L'une des caractéristiques les plus intéressantes des CNC est la présence de groupes hydroxyles à la surface des nanocristaux. L'abondance des groupes OH favorise la formation de liaisons hydrogène, entraînant l'assemblage des chaînes de cellulose en structures hautement ordonnées. Ces groupes hydroxyles réactifs interagissent avec les groupes fonctionnels d'autres molécules. Ils permettent d'adapter les propriétés fonctionnelles des CNC [64]. En outre, les propriétés physiques des CNC sont supérieures à celles d'autres matériaux d'ingénierie (Tableau 2.7). Ces propriétés représentent donc des arguments convaincants pour utiliser les CNC en tant qu'agent de renforcement des thermoplastiques. Un bon facteur de forme (longueur / diamètre) contribue également à leur capacité de renforcement en permettant un transfert efficace des contraintes de la matrice à la phase de renforcement. En plus, les CNC sont biologiquement renouvelables, durables, peu coûteux, combustibles et biodégradables.

Tableau 2.7

Propriétés des CNC comparées aux autres matériaux

Matériau	Module d'Young (GPa)	Module spécifique (GPa cm ³ /g)	Masse volumique (g/cm ³)	Références
Aluminium	62	23	2,7	[65]
Fer	200	25	7,8	[66]
Fibre de verre	73	28	2,6	[67]
CNC	110-220	138	1,6	[68]

La recherche sur les CNC comme agent de renforcement a débuté au milieu des années 90. Le groupe pionnier dirigé par Chanzy et Cavaille de CERMAV à Grenoble, France [69] a publié le premier article sur les nanocomposites renforcés de cellulose nanocristalline. Ce groupe a dirigé les recherches sur ce sujet jusqu'au début de l'année 2000, période à laquelle les recherches se sont multipliées.

Pour fabriquer les nanocomposites à base de thermoplastique renforcé de cellulose nanocristalline, le défi majeur est d'optimiser la relation structure/propriétés. En effet, les propriétés de surface de la nanocellulose déterminent la liaison fibre-fibre dans le réseau cellulosique et

l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice, ce qui dicte finalement la nanostructure et les propriétés des nanocomposites [70]. Le défi critique pour obtenir le transfert de propriétés mécaniques exceptionnelles de la nanocellulose vers les propriétés macroscopiques des nanocomposites est non seulement la capacité d'obtenir une nanocellulose bien dispersée dans les matrices polymères, mais aussi l'optimisation de l'interface fibre/matrice [71]. Ceci a ouvert aux chercheurs un grand champ d'expertise dans le domaine de traitement de surface. Grâce à leur propriété hydrophile, les CNC ont subi un grand nombre de tentatives de compatibilisation avec pratiquement la plupart des matrices thermoplastiques. Ces travaux sont divisés, en général, en deux approches:

- une approche covalente basée sur la création d'une liaison covalente entre l'agent compatibilisant et la surface de la fibre;
- une approche non covalente qui vise à créer des liaisons ioniques entre les groupements sulfates présents à la surface des fibres et l'agent compatibilisant.

Comme mentionné ci-avant, le nanoeffet de ces nanocristaux est d'autant plus fort que l'interaction fibre/fibre et l'interface fibre/matrice sont importantes.

Heux *et al.* ont rapporté une très bonne dispersion des CNC dans des solvants non polaires suite à un greffage de l'oxyde de polyéthylène agissant comme surfactant [30]. Cette approche a été utilisée pour créer des nanocomposites à base de polypropylène et de polyéthylène chargés de CNC modifiés [72, 73]. Grâce à ce traitement des CNC, sa dispersion dans les matrices en question a été nettement améliorée. Par contre, le revêtement des CNC par l'oxyde de polyéthylène a empêché l'interaction entre les nanofibres, ce qui a affecté les propriétés mécaniques des nanocomposites. En comparaison avec les matrices non chargées, on n'a constaté aucune amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites étudiés.

Menezes *et al.* ont rapporté une fonctionnalisation des CNC par des chaînes aliphatiques (C6-C18) [74]. Ils ont étudié l'effet combiné de la teneur en CNC greffés et la longueur de la chaîne de l'agent greffant sur les propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polyéthylène. S'ils

ont observé une nette amélioration de la dispersion des CNC, ils n'ont cependant pas détecté d'amélioration significative des propriétés mécaniques des nanocomposites. Netterold *et al.* ont initié récemment une stratégie de compatibilisation [75]. Ils modifient chimiquement la surface des CNC par l'ureidopyrimidinone. Ce nouvel agent de compatibilisation a permis de générer une bonne dispersion des CNC dans le polyéthylène basse densité (LDPE) ainsi qu'une bonne répartition de ceux-ci dans ladite matrice. Ceci a nettement amélioré les propriétés mécaniques du LDPE, ce qu'ont prouvé des tests mécaniques en mode dynamique et des mesures en mode traction. Ainsi, le module d'élasticité du nanocomposite chargé de 15 % en CNC modifiés à 25 °C a augmenté de plus que 3 fois (760 MPa) par rapport au LDPE non chargé (235 MPa). Le module d'Young a suivi la même tendance suite au renforcement par les CNC modifiés. La limite d'élasticité a augmenté légèrement alors que l'allongement à la rupture a diminué fortement et est passée de 65% pour le LDPE non chargé à 7 % pour le nanocomposite à 15 % de CNC modifiés.

En résumé, on peut dire que la modification chimique de la surface des CNC conduit à améliorer considérablement la dispersion de ces nanocristaux dans des matrices non-polaires mais ceci ne garantit pas l'obtention de nanocomposites aux propriétés mécaniques souhaitées.

2.6 LES NANOTUBES DE CARBONE

L'intérêt pour les nanotubes de carbone a été suscité par les observations de carbone nanométrique à forme tubulaire par Iijima [76] et par des rapports traitant de la possibilité de synthétiser ces nanoparticules en grandes quantités [77, 78]. Les nanotubes de carbone se présentent sous forme de cylindre formé de feuilles de graphènes (Figure 2.9).

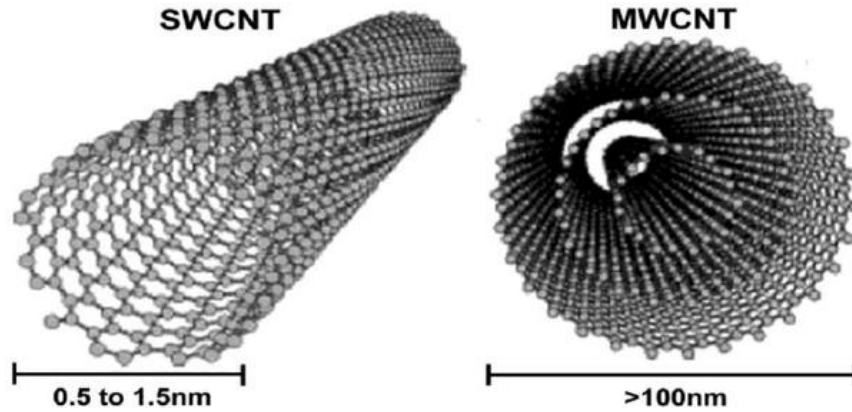


Figure 2.9 : Différents types de nanotubes de carbone
(SWCNT : simple wall carbon nanotube, MWCNT : Multi walls carbon nanotube) [79]

D'un diamètre de quelques nanomètres et d'une longueur de quelques microns, les nanotubes de carbone sont considérés comme des renforts idéaux pour les matrices thermoplastiques en raison de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. Les nanotubes de carbone sont connus pour leurs excellentes propriétés mécaniques. Celles-ci s'expliquent par les liaisons covalentes C-C dans les nanotubes de carbone. Un module d'élasticité de 1,2 TPa et une résistance à la traction d'environ 50-200 GPa ont été rapportés pour les nanotubes de carbone [80]. Cependant cela ne garantit pas l'obtention de nanocomposites dotés de caractéristiques structurelles excellentes.

Les facteurs cruciaux ayant un effet direct sur les propriétés mécaniques des nanocomposites thermoplastique-nanotubes de carbone sont :

- l'importance de la dispersion et de la distribution des nanotubes de carbone dans la matrice hôte;
- l'alignement/orientation des nanotubes dans la matrice;
- la nature de l'interface entre la matrice et les nanotubes de carbone.

L'obtention d'une bonne dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice thermoplastique a été un problème pérenne, mais des matrices du type PC et PVA, [67] montrent

de très bonnes morphologies de dispersion des nanotubes de carbone. D'autre part, les polyoléfines ont jusqu'à récemment été considérées comme des matrices thermoplastiques ne permettant pas d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes de carbone. Mais, des résultats sur le polypropylène montrent que ce défi pourrait être surmonté. Prashantha *et al.* rapportent, pour du polypropylène contenant 1% en masse de nanotubes de carbone, une augmentation du module d'élasticité de 1,27 fois et de la résistance à la traction de 1,18 fois grâce à une dispersion significative des nanocharges dans le polypropylène [81].

2.7 LES ARGILES ORGANOMODIFIÉES

Les smectites représentent une famille de minéraux argileux fortement recherchée dans le domaine des nanocomposites. Comparées aux autres types, l'importance de ces minéraux s'explique par leur abondance, par leurs propriétés physico-chimiques et par leur structure. Les smectites sont formées d'un empilement de couches de feuillets. Chaque couche a des dimensions latérales de 200 nm à 600 nm et une épaisseur de quelques nanomètres (Figure 2.10).

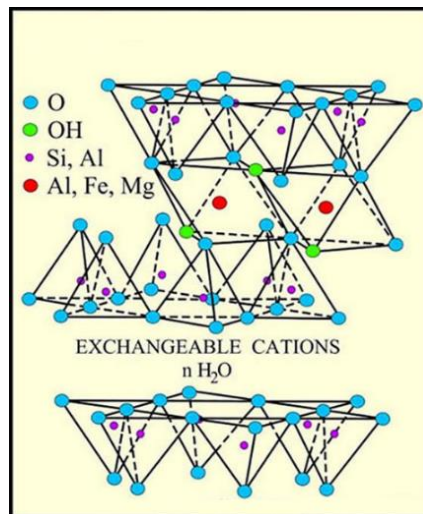


Figure 2.10 : Structure chimique d'une smectite. Type : TOT. Ceci veut dire : Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique relatif à la structure cristalline des feuillets. Le type du cation échangeable et le nombre de molécules d'eau dans l'espace appelé : espace interfoliaire, définissent le nom du minéral argileux dans la famille des smectites [82]

Le grand intérêt affiché pour les nanocomposites de polymère renforcé de minéraux argileux trouve sa source dans leur potentiel à présenter des propriétés de la matrice hôte fortement améliorées, tant sur les plans mécanique et thermique que pour leur rôle de barrière.

Pour y arriver, il faut réussir une nano-dispersion des minéraux argileux dans les matrices polymères. Pour cela, il faut pouvoir délaminer donc exfolier ces feuillets. Les minéraux argileux, comme toutes sortes de nano-charges, ont tendance à s'agglomérer. La délamination ne peut être obtenue que lorsque les surfaces du polymère et de ces minéraux argileux sont compatibles. L'exfoliation des feuillets d'argile est l'un des principaux problèmes rencontrés lors de l'élaboration des nanocomposites. Pour le résoudre, on modifie chimiquement la surface de ces minéraux argileux par des agents tensioactifs compatibles avec les polymères organiques. L'idée est d'opérer un échange entre les cations échangeables présents dans l'espace interfoliaire, comme mentionné dans la Figure 10, et les agents tensioactifs. Ceci augmentera l'espace dit interfoliaire et facilitera ainsi l'intercalation des chaînes macromoléculaires du polymère organique. Et ainsi on obtiendra des minéraux argileux à structure délaminée. Le Tableau 2.8 représente une liste d'argiles organo-modifiées que l'on trouve sur le marché [17, 83, 84].

Tableau 2.8

Quelques argiles commerciales avec leurs modificateurs de surface [82]

Nom commercial	Minéral argileux	Modificateur de surface
Cloisite®Na+	Montmorillonite	-
Cloisite®10A	Montmorillonite	Diméthyle benzyle, ammonium quaternaire
Cloisite®15A	Montmorillonite	Diméthyle ammonium quaternaire
Cloisite®20A	Montmorillonite	Diméthyle ammonium quaternaire
Cloisite®25A	Montmorillonite	Diméthyle 2-hydroxyéthyle ammonium quaternaire
Cloisite®30B	Montmorillonite	Méthyle bis-2-hydroxyméthyle ammonium quaternaire
Nanofil ®15	Montmorillonite	Diméthyle alkyle ammonium quaternaire
Nanofil ®SE3000	Bentonite	Diméthyle alkyle ammonium quaternaire

Les propriétés mécaniques des nanocomposites thermoplastiques-argiles sont étroitement liées à la microstructure qui est à son tour liée à l'état d'exfoliation et de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère. Dans la voie de synthèse des nanocomposites à l'état fondu, cette dispersion des feuillets d'argile dépend fortement de la diffusion thermique des macromolécules

dans les espaces interfoliaires et de l'action de cisaillement mécanique (procédé d'extrusion) [85]. Généralement une bonne dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère améliore le module de Young, le module d'élasticité et la résistance à la traction, mais la ductilité et la résistance aux chocs sont réduites par rapport au polymère non chargé [86, 87].

La Figure 2.11 (a) montre l'effet de la teneur du minéral argileux, montmorillonite, précédemment organo-modifié sur les propriétés mécaniques du polyéthylène. La résistance à la traction et le module de traction tendent à augmenter avec l'augmentation de la teneur en argile. Cette tendance à la hausse est plus évidente pour le module de traction. L'augmentation de la résistance à la traction est plus rapide à faible teneur en argile. D'après la Figure 2.11 (b), la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la teneur en argile comme prévu.

En conclusion, l'effet de renforcement est plus faible pour les nanocomposites à teneur en argile plus élevée. Lee *et al.* [87] ont expliqué ceci par une étude microscopique. Les résultats de microscopie électronique en transmission ont montré que les minéraux argileux sont davantage exfoliés quand la teneur en argile est faible. Quand la teneur en argile est élevée, des plaquettes d'argile ne sont que partiellement exfoliées et ont tendance à s'empiler.

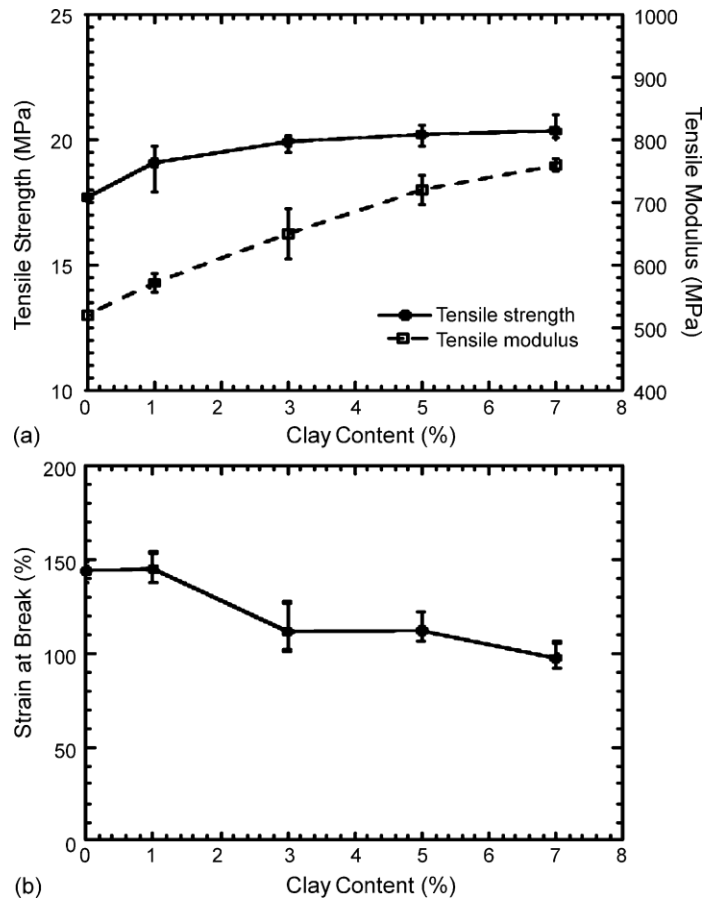


Figure 2.11 : (a) module de traction et résistance à la traction, (b) déformation à la rupture vs. la teneur en argile pour les nanocomposites PE-organomontmorillonite [87]

2.8 PROCESSUS DE FABRICATION DES NANOCOMPOSITES À BASE DE THERMOPLASTIQUE

Le succès du processus de fabrication des nanocomposites à base de thermoplastique dépend fortement :

- des propriétés chimiques, physiques et thermiques de la matrice polymère;
- de l'interaction polymère-charge;
- de l'interaction charge-charge.

Trois processus permettent de fabriquer les nanocomposites chargés de renforts carboniques, d'argile ou de fibres naturelles.

Le premier, le plus commun, est l'**élaboration par solution**. Les nanoparticules sont d'abord dispersées dans un solvant organique dans lequel le polymère servant de matrice a préalablement été dissous. Le nanocomposite est obtenu en évaporant le solvant. Cette méthode est moins avantageuse car la production a un coût élevé, est relativement lente et consomme beaucoup de solvant organique.

Le deuxième processus est dénommé « **polymérisation in-situ** ». Les nanoparticules sont dispersées dans les monomères, avec ou sans solvant, puis la réaction de polymérisation est amorcée pour obtenir le nanocomposite. La présence de nanoparticules dans l'état de pré-polymérisation permet d'établir des interactions chimiques avec la matrice polymère. Des nanocomposites à base de polyamide chargés de CNC ont été élaborés par ce processus, avec à la clé une amélioration intéressante des propriétés mécaniques du polyamide.

Le troisième processus est le **mélange à l'état fondu**. Cette méthode est utilisée d'une façon particulière pour les polymères qui ne peuvent pas être utilisés dans le procédé par solution, en raison de leur incapacité d'être dissous dans des solvants organiques. En général, on peut mélanger les nanoparticules avec n'importe quel polymère à l'état fondu à condition que sa température de mise en œuvre soit inférieure à la température de dégradation de la charge. On recourt souvent à des surfactants ou des compatibilisants pour surmonter le problème de dispersion, comme déjà vu précédemment. La force de cisaillement appliquée dans ce processus favorise simultanément la dispersion et la distribution dans le polymère fondu. Ce processus a généralement la cote auprès des industriels en raison de son coût relativement bas en comparaison avec d'autres processus et en raison également de son côté écologique.

De nombreux travaux de fabrication de nanocomposites à base de thermoplastiques chargés de nanoparticules de nature carbonique, d'argile ou de fibres naturelles ont été réalisés par des mélanges à l'état fondu. Hasegawa *et al.* [88] ont préparé par extrusion des nanocomposites à base de polyamide-6 chargés de minéraux argileux. Les minéraux argileux ont été dispersés dans l'eau. La suspension de 2 % en masse de minéraux argileux est pompée dans le cylindre de l'extrudeuse et mélangée au polymère à la température de mise en œuvre du polyamide-6. L'eau

éaporée est évacuée sous vide. Par extrusion aussi, Mack *et al.* ont rapporté l'utilisation des nanotubes de carbone dans le renforcement du polycarbonate. Ainsi, 1 à 5 % en masse de nanotubes de carbone ont été mélangés à l'état fondu au polycarbonate. L'effet de la configuration de la vis de l'extrudeuse sur l'état de dispersion des nanotubes a été étudié. Les CNC ont été également incorporés par extrusion à l'état fondu de nombreux polymères [18, 89-92]. Il faut signaler ici que la plupart de ces mélanges ont été réalisés à des températures de mise en œuvre de moins de 200 °C, limite de stabilité thermique des CNC.

2.9 POTENTIEL ÉCONOMIQUE DES NANOCOMPOSITES

La commercialisation des nanocomposites à base de polymères a débuté en 1991 lorsque Toyota Motor Co. a introduit des nanocomposites nylon-6/argile sur le marché pour produire des caches de courroies de distribution dans le moteur des Toyota Camry, en collaboration avec Ube Industries [93].

Depuis, les nanocomposites à matrice polymère ont inondé le marché mondial grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, leur légèreté, un bon module et une stabilité dimensionnelle améliorée, une ininflammabilité, une meilleure résistance aux rayures, des propriétés thermiques supérieures et une meilleure résistance aux chocs. Ces qualités ont permis à ce type de nanocomposites de remplacer certaines composantes, de nature métallique par exemple, dans le secteur automobile et aussi dans d'autres secteurs. De récentes estimations montrent en effet que les nanomatériaux représentaient 73 % du marché des nanotechnologies en 2015. Cette part devrait atteindre 82 % en 2019 [94]. Le marché mondial des nanotechnologies est en plein essor. Évalué à environ 16 milliards de dollars en 2010, il s'élevait à 27 milliards de dollars en 2015 (Figure 2.12). La croissance annuelle moyenne a été de 11,5 % entre 2010 et 2015. Ce marché devrait connaître un développement plus rapide au cours des prochaines années et atteindre près de 76 milliards de dollars en 2020, soit une croissance annuelle moyenne de 23 % entre 2015 et 2020. Cette forte accélération s'explique en grande partie par la place qu'occupent les nanomatériaux dans plusieurs domaines.

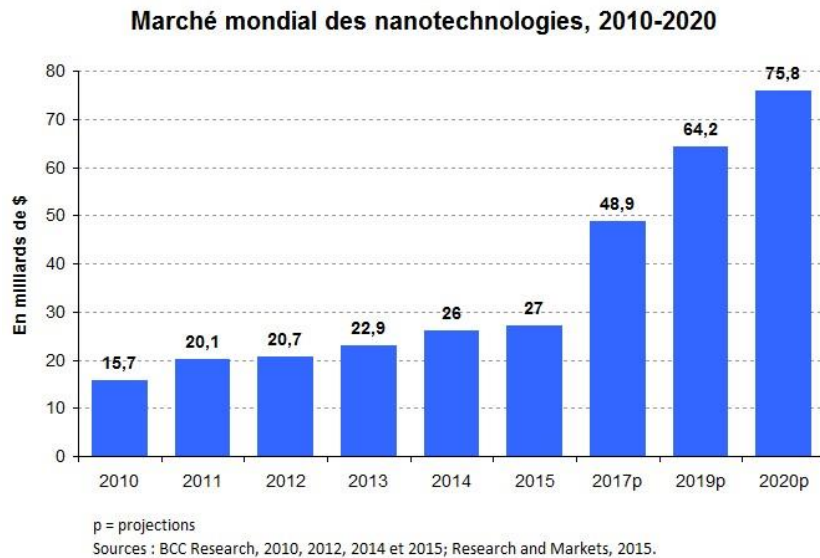


Figure 2.12 : Marché mondial des nanotechnologies 2010-2020 [95]

Le marché des nanocomposites utilise des matériaux tels que les métaux et les nanoparticules métalliques, les polymères, les particules d'argile de taille nanométrique, les dérivés du carbone tels que les nanotubes de carbone et le graphène, les nanocristaux de celluloses et d'autres nanoparticules. Les fabricants sont basés en Europe et en Amérique du Nord et distribuent généralement leurs matériaux par le biais de fournisseurs locaux dans diverses régions du monde.

L'Europe se distingue par une demande croissante de nanocomposites surtout dans des applications automobiles et aéronautiques. Ces deux industries étudient les moyens de maximiser l'utilisation des nanocomposites afin d'économiser le carburant, de réduire les coûts et de répondre aux exigences environnementales. La demande pour les nanocomposites en raison de leur durabilité et de leur légèreté devrait augmenter au cours des prochaines années. De plus, ces produits sont de plus en plus utilisés pour fabriquer des éoliennes et des panneaux solaires. En termes de nanocharge, les nano-argiles devraient être témoins de la croissance la plus rapide par rapport à leurs homologues (Figure 2.13). Les nanocomposites sont utilisés dans l'industrie de l'aviation pour fabriquer des panneaux ignifuges et des composants de haute performance. En outre, ils confèrent une résistance structurelle aux panneaux existants, ce qui devrait avoir un impact positif sur la

croissance du marché. (Nanocomposites Market Size To Reach \$7.48 Billion By 2022: Grand View Research, Inc.).

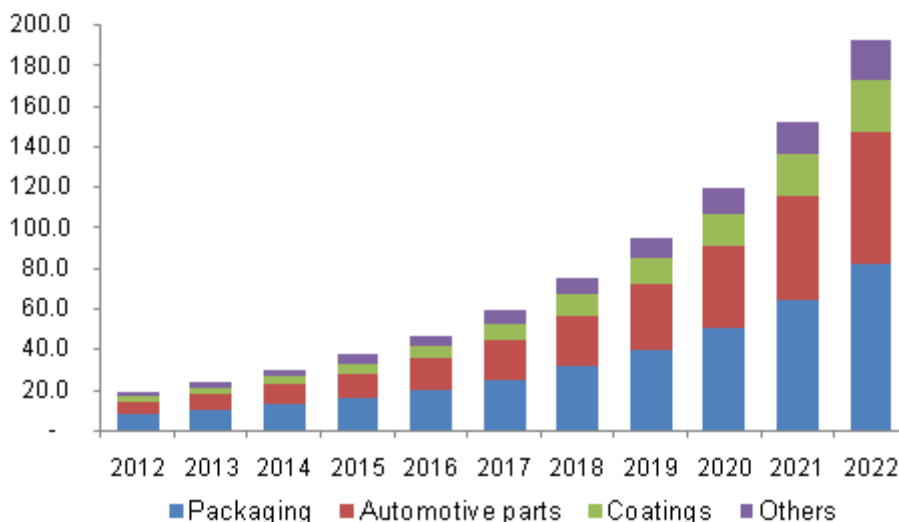


Figure 2.13 : Marché mondial de l'utilisation des nano-argiles dans les nanocomposites.

Données en Kilo tonnes [94]

Rendre un polymère imperméable aux gaz, résistant au feu ou plus rigide ne nécessite qu'une faible teneur de nanoparticules par comparaison aux charges microscopiques. Cet effet des nanocomposites a déjà été mis à profit dans plusieurs applications : l'emballage (effet barrière), les câbles, des pièces pour l'automobile, etc. Les études qui ont débouché sur ces utilisations ont aussi mis en évidence qu'il n'est pas si facile d'obtenir les performances attendues. Celles-ci dépendent de la qualité de la dispersion des nanocharges et de leur interaction avec la matrice. Avec, parfois, des résultats qui ne sont pas à la hauteur des espérances. Pourtant, le potentiel des nanocomposites est toujours aussi riche. C'est pourquoi les études se poursuivent, notamment avec les nanocharges lamellaires (argiles, graphites, etc.), les fibres naturelles, les nanoparticules métalliques et les nanoparticules synthétiques. Le développement de nouvelles utilisations passe aussi par le renouvellement de l'offre en nanocomposites. D'où la nécessité de poursuivre la recherche sur les composants, les charges et les matrices et sur leur adaptation réciproque.

2.10 CONCLUSION

La formation du composite classique se fait par ajout de charges organiques, inorganiques ou hybrides afin d'améliorer les performances du matériau polymère en termes de rigidité, de résistance au feu et dans certains cas de conductivité électrique. Ces charges se présentent généralement sous forme de fibres d'un diamètre supérieur à 1 micromètre. Cependant, l'efficacité des performances attendues par l'ajout de ces charges dépend de la compatibilité de surface entre la charge et la matrice et, pour certains cas, de la capacité de la charge à former un réseau tridimensionnel au sein de la matrice. Ceci nécessite généralement, dans le cas de ces additifs microscopiques, une concentration importante en charge.

Dès lors, les nouvelles charges, aux dimensions **nanoscopiques** font leur apparition afin d'atteindre les mêmes niveaux de performance à des taux de charges bien inférieures. Leurs faibles dimensions permettent en effet d'augmenter les interfaces polymères-charges. Comme démontré plus haut, l'amélioration attendue par l'ajout des nanocharges ne sera optimale que si on réussit à bien disperser les nanorenforts au sein de la matrice. C'est là le défi à relever pour les chercheurs dans la plupart des cas. En général, on y arrive en modifiant chimiquement la surface de la nanocharge par des molécules compatibles avec la matrice afin d'augmenter leurs affinités et la qualité de dispersion.

Nous avons consacré la plus grande part de ce deuxième chapitre à l'état de l'art sur les études fondamentales concernant les nanocharges et leur utilisation dans la fabrication des nanocomposites à base de thermoplastiques. Nous avons :

- présenté les méthodes de synthèse et les propriétés mécaniques de ce type de nanomatériaux;
- présenté plus particulièrement la synthèse des nanoparticules de silsesquioxanes, les méthodes d'extraction et l'étude des propriétés des nanocristaux de cellulose;
- discuté de l'effet de ces nanomatériaux sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques;

- présenté les problématiques liées au développement des nanocomposites renforcés par des nanocharges;
- décrit aussi brièvement l'effet de la modification chimique de la surface des nanocharges sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques.

Ce chapitre s'appuie sur un recueil des résultats publiés, sur les problématiques qui sont liées et qui nous semblent les plus intéressantes dans le cadre de notre recherche. Cette analyse bibliographique nous a permis de trouver des outils sur lesquels nous nous sommes appuyés dans cette étude. Les résultats ainsi trouvés sont présentés dans les chapitres qui suivent. Avant ceci, la méthodologie expérimentale utilisée lors de ce travail est développée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Chez les nanocomposites, il est primordial de saisir comment la nanoparticule et la matrice polymérique interagissent pour comprendre le comportement macroscopique du nanocomposite final. Plus les deux constituants sont compatibles entre eux, plus la fabrication du nanocomposite sera réussie. C'est vraiment le cœur de toute étude sur l'utilisation des nanoparticules pour renforcer les matériaux polymères. Cette problématique a donc bien constitué le cœur de notre recherche et de notre travail expérimental pour cette thèse. Mais pas seulement. Nous nous sommes également attachés à celle liée à la tendance des nanoparticules à s'agglomérer lors de leur mélange avec les polymères.

Les nanoparticules choisies pour réaliser des mélanges à l'état fondu avec le HDPE sont les CNC et les PMSQ. Ces deux types de nanoparticules possèdent des caractéristiques complètement différentes :

- Les CNC sont une nanoparticule dotée de propriétés mécaniques élevées;
- Les PMSQ possèdent une surface compatible avec le HDPE.

Cependant, des expériences montrent dans une matrice à l'état fondu que ces nanoparticules ont une très grande tendance à s'agglomérer. Le fait de mélanger les nanoparticules et le polymère en solution permet de garantir un milieu homogène à ces deux constituants et de fabriquer un nanocomposite doté des propriétés souhaitées. Se fier uniquement aux forces de cisaillement, à la fluidité du polymère et à la température de mise en œuvre ne suffit pas pour fabriquer un nanocomposite de qualité. Ceci nous a motivé à développer des techniques permettant le bon mélange CNC/HDPE et PMSQ/HDPE. Avant de les décrire, nous commencerons par discuter d'abord de la démarche expérimentale de la synthèse et du développement des nanoparticules.

3.1 LES ALKOXYSILANES

Les organosilanes ont été largement étudiés depuis les années 1940 [96, 97] et ont contribué de manière importante au développement des matériaux composites. Les atomes de silicium tétravalents constituant ces agents de couplage ont la particularité de porter à la fois des groupements organiques et inorganiques. Plus particulièrement, les alcoxysilanes portent des groupements alkoxy hydrolysables [98] en présence d'eau. Cette réaction d'hydrolyse produit des fonctions silanols (Si-OH) qui peuvent condenser avec d'autres groupes hydroxyles. De cette façon le silane se greffe sur des substrats tout en leur conférant de nouvelles fonctions. La réaction d'hydrolyse des alcoxysilanes en présence d'eau est donnée comme suit :

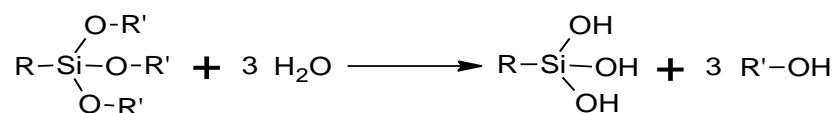


Figure 3.1 : Réaction d'hydrolyse d'un alcoxysilane
(O-R' est un groupement alkoxy et R est un groupement fonctionnel)

Cette réaction d'hydrolyse n'est pas instantanée. Des expériences nous ont montré que le pH, la concentration, la température et la quantité d'eau influencent la cinétique de la réaction. Dans le cas de polyalkoxysilanes, l'hydrolyse peut être totale ou partielle et donner naissance à diverses espèces. Afin de les distinguer, nous appliquons la notation de Glaser et Wilkes [99] représentée en Figure 3.2.

	Monoalkoxysilane	Dialkoxysilane	Trialkoxysilane
	M^0_R	D^0_R	T^0_R
Silane	$\begin{array}{c} X \\ \\ R'-Si-OR \\ \\ R' \end{array}$	$\begin{array}{c} X \\ \\ R'-Si-OR \\ \\ OR \end{array}$	$\begin{array}{c} X \\ \\ RO-Si-OR \\ \\ OR \end{array}$
Partially hydrolyzed structure		D^0_1	T^0_1
		$\begin{array}{c} X \\ \\ R'-Si-OR \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} X \\ \\ RO-Si-OR \\ \\ OH \end{array}$
			T^0_2
Fully hydrolyzed structure	M^0_R	D^0_2	T^0_3
	$\begin{array}{c} X \\ \\ R'-Si-R' \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} X \\ \\ HO-Si-R' \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} X \\ \\ HO-Si-OH \\ \\ OH \end{array}$

Figure 3.2 : Notation de Glaser et Wilkes pour les silanes non condensés

Ces espèces hydrolysées sont facilement condensables. Ces réactions de condensation prennent deux formes. Si on condense deux molécules de silanol, on parle d'homo-condensation. Ceci (Figure 3.3) correspond à la formation de liaisons siloxanes (Si-O-Si) qui donne par la suite des molécules nommées polysilsesquioxanes.

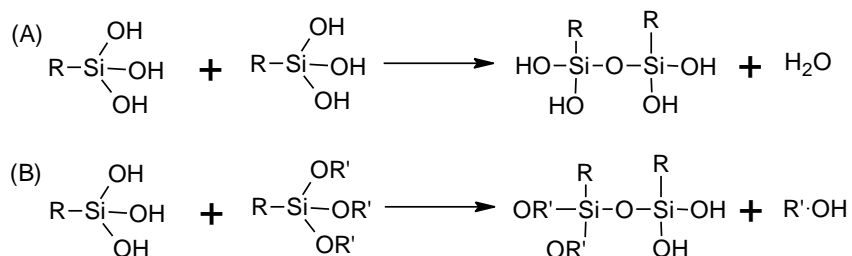


Figure 3.3 : Réaction d'homo-condensation entre (A) deux silanol triol et (B) un silanol triol et un trialkoxysilane

Par contre, dans le cas de la réaction avec un substrat, on parlera simplement de condensation.

Glaser et Wilkes ont classé et nommé les différentes structures condensées rencontrées en solution (Figure 3.4). Le manque de groupements hydroxyles disponibles dans les structures M¹, D² et T³ les rend inadaptées pour modifier la surface des substrats. Cependant, en présence de groupements silanols, la condensation de ces structures se poursuit jusqu'à former des macromolécules structurées en forme d'échelle. En revanche, les structures partiellement condensées, tel que D¹, T¹ et T², contiennent encore des groupes hydroxyles potentiellement réactifs. Ceci nous a poussé à étudier la réactivité du trialkoxysilane choisi pour cette étude.

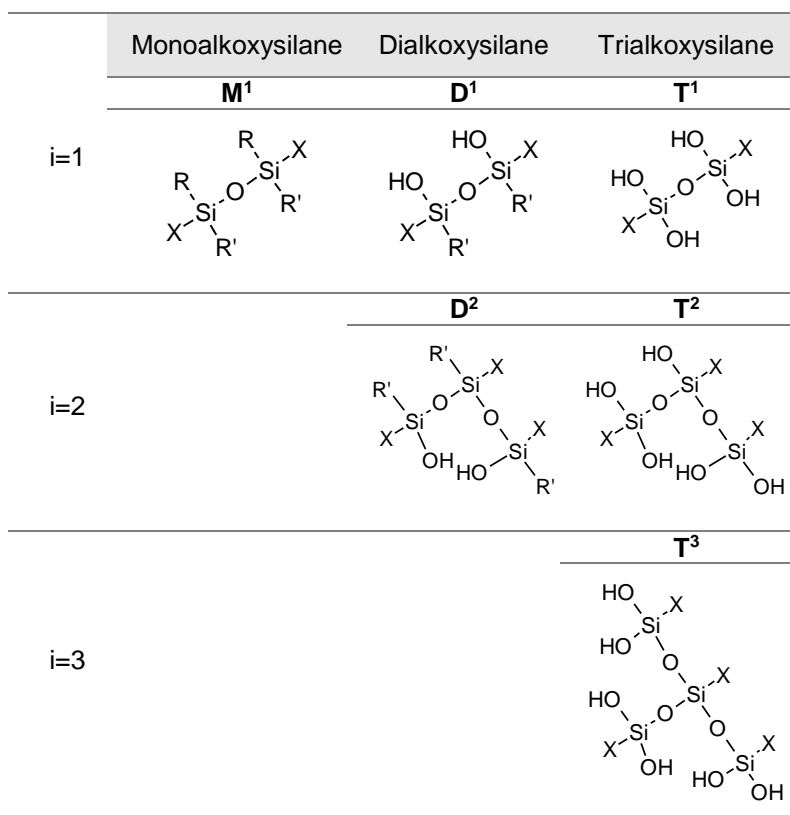


Figure 3.4 : Notation adaptée de Glaser et Wilkes pour les silanes condensés [99]

3.2 LE MÉTHYLETRIMÉTHOXYSILANE (MTMS)

Le méthyletriméthoxysilane (MTMS) a été choisi pour synthétiser des nanoparticules de PMSQ et pour réaliser la modification chimique des CNC. Ce choix s'est basé sur plusieurs facteurs, notamment de nature expérimentale. Comparativement à d'autres types d'organosilanes, la chaîne latérale du MTMS est un groupement méthyle qui lui confère un caractère hydrophobe mais en même temps facilite sa solubilisation dans un milieu purement aqueux. En effet, plus la chaîne latérale est longue plus le trialkoxysilane se dissout difficilement dans l'eau. Jusque récemment, les études menées en milieu purement aqueux sont restées limitées, probablement en raison des problèmes d'interface silane/eau qui les rendent insolubles (à l'exception des aminoalkylsilanes). C'est pourquoi dans la majorité des cas, pour résoudre ce problème, on ajoute un co-solvant polaire, de type acétone, éthanol ou méthanol. La proportion alcool/eau choisie peut varier de 95/5 à 50/50 [99, 100]. Cependant, dans le cas de la modification chimique des CNC, plus le milieu devient organique, plus il était difficile pour nous de récupérer les CNC. Concrètement, nous avons choisi de nous y prendre par séchage par atomisation. Presque toutes les autres méthodes de séchage, y compris les fours, les lyophilisateurs ou les évaporateurs à rotation, produisent une quantité de matière nécessitant un traitement supplémentaire (par exemple moulin et filtrer), ce qui produit des particules de tailles et de formes irrégulières. De son côté, le séchage par atomisation permet de contrôler avec une très grande souplesse les propriétés des particules de poudre, telles que la densité, la taille, les caractéristiques de débit et le seuil d'humidité. Ce procédé ne permet que le séchage des suspensions purement aqueuses. La présence d'une faible teneur de solvant organique dans la suspension provoque des dégâts irréversibles à l'appareil lors du séchage. Ceci nous a motivé à recourir au MTMS pour modifier les CNC et implicitement pour fabriquer des nanoparticules de PMSQ.

3.2.1 Réactivité du MTMS

L'étude expérimentale présentée ici porte sur la réactivité du MTMS. Nous avons analysé la cinétique d'hydrolyse du MTMS par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si) sous deux optiques distinctes :

- suivi des réactions d'hydrolyse et de condensation du MTMS en jouant sur le rapport molaire entre quantité d'eau et de MTMS;
- suivi de la cinétique d'hydrolyse et condensation du MTMS dans un milieu purement aqueux.

3.2.2 Hydrolyse et condensation du MTMS en jouant sur son rapport molaire avec l'eau

Le pH est un paramètre intéressant dans les réactions d'hydrolyse et de condensation des organosilanes. Nous l'avons fixé à 3 à l'aide d'une solution aqueuse d'HCl en nous basant sur une nombreuse littérature de recherche et aussi dans le but de minimiser le nombre d'essais. Une concentration initiale en MTMS de 3 % en masse a été choisie pour réaliser ces expériences. Souvent, la littérature décrit l'utilisation de solution à 1 ou 3% en masse de silane, en milieu eau/alcool [1-4]. Cependant nos expériences ont montré qu'une concentration de 1 % en MTMS est insuffisante pour obtenir des spectres RMN ^{29}Si de bonne qualité. Le N-N diméthylacétamide (DMAc) a été utilisé comme solvant pour étudier l'effet du rapport molaire de l'eau sur la réactivité du MTMS. Le DMAc est un solvant miscible à l'eau et, au contraire des alcools, il ne contribue pas à la réaction d'hydrolyse des trialkoxysilanes. Le suivi de la cinétique d'hydrolyse Par RMN ^{29}Si en phase liquide a été fait in-situ à 25 °C. Tous les spectres RMN ^{29}Si ont été enregistrés sur un système Agilent 500 MHz DD2 (système de RMN Agilent, Santa Clara, États-Unis) avec une sonde RMN de 10 mm à 25 °C. Les spectres de silicium ont été enregistrés à 99,3 MHz avec une séquence à une impulsion avec découplage de protons. Un total de 750 balayages et un temps de recyclage de 2 secondes pour un temps d'acquisition total de 20 minutes ont été utilisés pour enregistrer chaque spectre. Un nombre requis de spectres, entre 6 et 12 spectres, a été enregistré sur une période de 24 h pour surveiller les réactions.

L'effet du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MTMS}$ sur la réaction d'hydrolyse du MTMS est présenté dans la Figure 3.5. La cinétique d'hydrolyse est assez lente pour observer toutes les espèces hydrolysées du MTMS (silanols). Les mono (T^0_1), di (T^0_2) et tri (T^0_3) hydroxy silanols sont bien présents dans le milieu réactionnel après environ 40 minutes de réaction. Les espèces homo-condensées T^2 et T^3 apparaissent environ après un temps de réaction de 24 h. La Figure 3.6 montre un schéma

réactionnel de la réaction d'hydrolyse du MTMS après 24 h de la réaction. L'apparition de ces espèces homo-condensées prouve pour nous que ce système ne modifie certainement pas chimiquement le substrat. Cependant, ce système contribue parfaitement à la formation des structures d'échelle de PMSQ. Effectivement, nous avons exploité ces résultats pour synthétiser des nanoparticules de PMSQ dont le détail est présenté au chapitre 4.

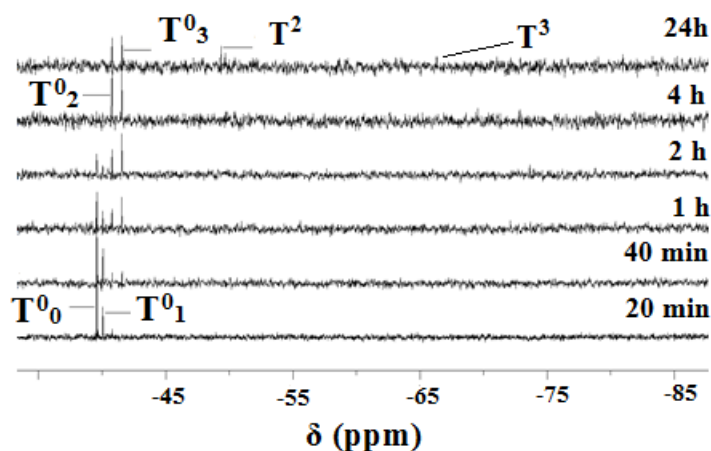


Figure 3.5 : Spectres de RMN ^{29}Si . MTMS 3% en solution dans le DMAc. Rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MTMS}=3$ et $\text{pH}=3$

Hydrolyse

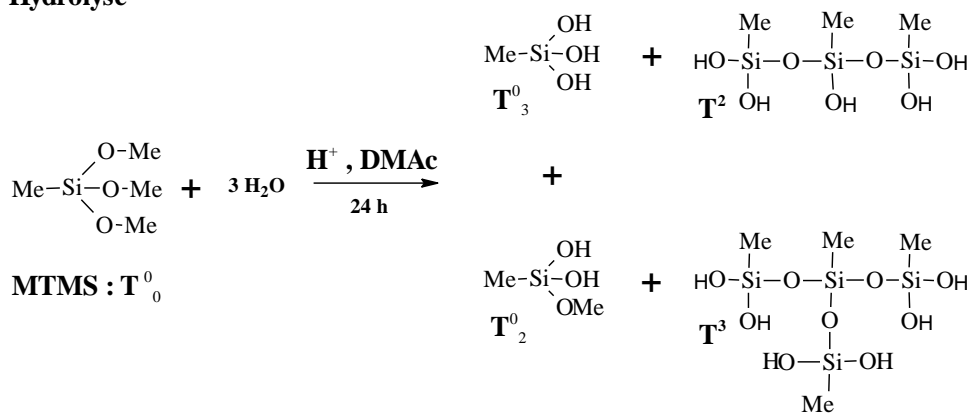


Figure 3.6 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du MTMS avec rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MTMS}=3$ et $\text{pH}=3$

3.2.3 Hydrolyse et condensation du MTMS dans un milieu purement aqueux

Contrairement au premier système, le MTMS dans un milieu purement aqueux présente une réaction d'hydrolyse totalement différente (Figure 3.7) de celle en milieu organique. L'hydrolyse totale du MTMS en trihydroxy silanols (T^0_3) se fait d'une manière complète et très rapidement. En effet, le pic du MTMS disparaît après environ 20 min de réaction. En parallèle, nous observons l'apparition de l'espèce homo-condensée T^1 . Après 24 h de la réaction, seules ces deux espèces sont présentes dans le milieu réactionnel. Le schéma réactionnel de l'hydrolyse du MTMS après 24 h de réaction est donné dans la Figure 3.8.

Ces résultats sont particulièrement intéressants pour la modification des fibres naturelles dans des conditions compatibles avec leurs propriétés. Ainsi, sur la base de ces résultats, il a été décidé de procéder à des expériences de modification des CNC par le MTMS, uniquement en condition aqueuse.

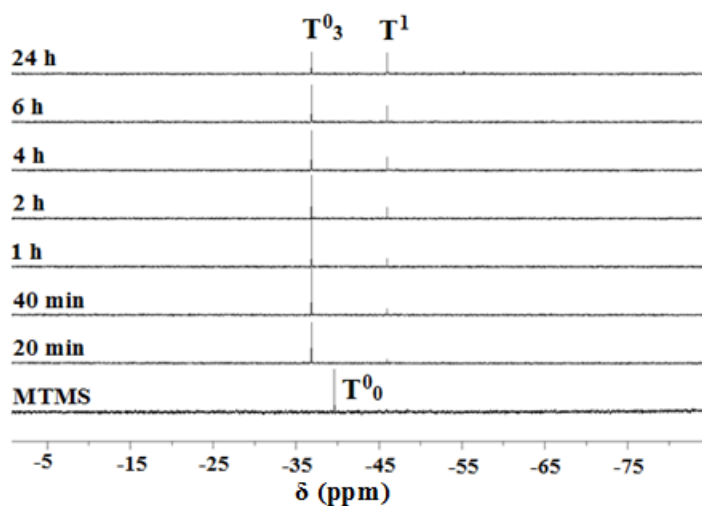


Figure 3.7 : Spectres de RMN ^{29}Si . MTMS 3% dans l'eau et pH=3

Hydrolyse

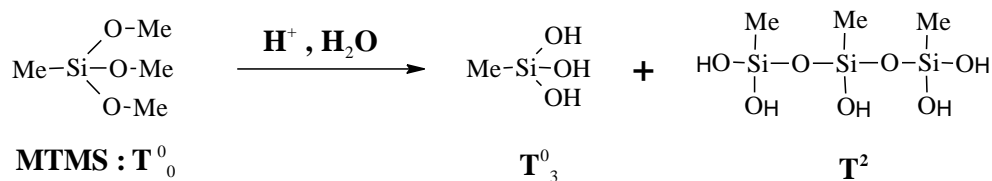


Figure 3.8 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du MTMS dans l'eau à pH 3

3.3 SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE PMSQ

La fabrication de matériaux hybrides organiques-inorganiques a fait l'objet de beaucoup d'attention. Des études récentes ont montré que les nanoparticules de silice organo-fonctionnalisées ont fourni une plate-forme puissante pour fabriquer des nanomatériaux de haute performance. Les polysilsesquioxanes (PSQ) représentent une classe majeure de ces matériaux. Ils sont habituellement préparés à partir de silanes trifonctionnels par un procédé sol-gel pour obtenir des structures très variées. La structure en silicium-oxygène inorganique stabilise les matériaux et les groupes fonctionnels organiques leur ouvrent le champ à des applications polyvalentes.

Le PMSQ est un excellent diélectrique grâce à sa faible constante diélectrique proche de 2,7, son faible taux d'absorption d'humidité, son excellente stabilité thermique et ses propriétés mécaniques attrayantes [101-103]. En 1978, une firme internationale japonaise nommée JSR materials and innovation, a développé la synthèse du PMSQ par polymérisation en phase organique à partir du trichlorométhylesilane [101]. Cependant, il n'a pas pu expliquer le contrôle de la microstructure pour obtenir des nanoparticules de PMSQ à structure d'échelle. Ceci nous a motivé à synthétiser des nanoparticules de PMSQ à structure d'échelle à partir du MTMS par un procédé sol-gel. Afin d'ôter toute ambiguïté sur la structure de ces matériaux nanostructurés, un suivi réactionnel par spectroscopie Raman a été réalisé sur un mélange de MTMS-eau-méthanol. Le rapport MTMS/eau = 3 a été choisi sur la base des résultats de l'étude cinétique par RMN ^{29}Si

développée ci-avant. Le pH a été ajusté également à 3. La réaction a été réalisée à température ambiante durant 24 h. Le gel est obtenu instantanément par ajout d'une solution basique de NaOH. Nous en dévoilons la caractérisation structurale et ses propriétés au prochain chapitre.

3.4 MODIFICATION CHIMIQUE DES CNC

La modification chimique des CNC par diverses méthodes a été largement décrite au chapitre précédent. Dans la plupart des cas, il s'agit de modifier les propriétés de la surface des CNC pour la rendre compatible avec l'application. Différentes équipes ont tenté de modifier les produits celluloseux par les organosilanes, en général dans des milieux réactionnels à base de solvants organiques [104-106], ceci la plupart du temps pour valoriser les fibres de cellulose comme matériaux de renforcement dans des matrices organiques. Cependant, les mécanismes de réaction peuvent différer de ceux survenant lors du greffage de matériaux inorganiques. Nos expériences ont ainsi montré que la réaction entre les CNC et le MTMS ne peut se produire que si l'on respecte les étapes suivantes :

- hydrolyser le MTMS totalement;
- bien disperser les CNC dans le milieu réactionnel;
- accorder le temps nécessaire à l'adsorption des silanols sur la surface des CNC (généralement 4 h);
- traiter thermiquement le mélange CNC-Silanols;
- sécher la suspension des CNC modifiée par atomisation.

L'hydrolyse du MTMS. Les conditions d'hydrolyse du MTMS ont été fixées selon les résultats obtenus de l'étude cinétique par RMN ^{29}Si citée dans les paragraphes précédents :

- milieu aqueux pour l'hydrolyse et le greffage du MTMS à la surface des CNC;
- un pH de 3 et un temps d'hydrolyse de 20 min;
- température ambiante;
- deux concentrations du MTMS testées : 1 et 3 % en masse.

La dispersion des CNC dans l'eau. Pour réussir une bonne dispersion des CNC dans l'eau, on a recouru à un instrument spécifique à la dispersion des nanoparticules : le système Ultraturax (Figure 3.9). L'Ultraturax T 25 de IKA est un instrument de dispersion haute performance pour des volumes allant jusqu'à 2000 ml. Il offre une large plage de vitesse allant de 3000 à 25 000 tr/min, ce qui permet la dispersion de nanoparticules ayant des tailles pouvant être en bas de 100 nm. A une vitesse de 24 000 tr/min, la suspension aqueuse des CNC se transforme en gel au-delà d'une concentration en masse de 2 %. D'où notre choix de travailler avec une concentration massique en CNC de 1% dans l'eau.



Figure 3.9 : Système Ultraturax T 25

Les CNC proviennent de la société Celluforce. La distribution en taille des CNC, après leur dispersion dans l'eau, est montrée à la Figure 3.10. Cet examen a été réalisé par microscope à force atomique (AFM). Le traitement des images a été réalisé par un logiciel adapté. Par comparaison à d'autres CNC dans la littérature, nos CNC ont une longueur moyenne relativement courte (180 nm). Cette faible taille provoque son agglomération et rend difficile sa dispersion dans des matrices polymères. Ceci est expliqué en détail au chapitre 7.

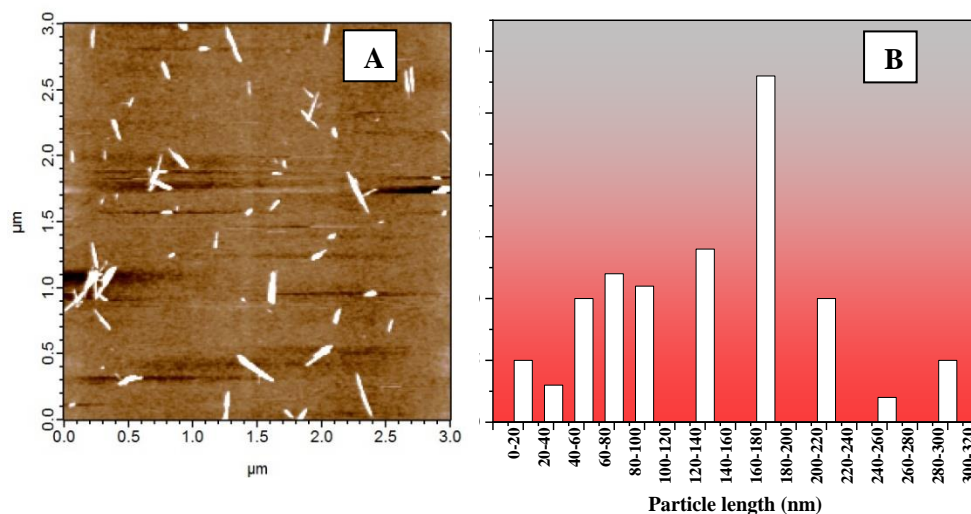


Figure 3.10 : Image AFM de la suspension de CNC dans l'eau (A)
et sa distribution de taille (B)

Adsorption des silanols. Comme mentionné ci-avant, 20 minutes sont suffisantes pour transformer toute la quantité du MTMS en silanols. Une fois formés, les silanols peuvent facilement s'adsorber à la surface des CNC. Les groupes hydroxyles allant jusqu'à 1,6 mmol/g (donnée de Celluforce) sur sa surface contribuent à former des liaisons covalentes de type siloxane avec les silanols.

Traitement thermique. Il est connu que pour un même type de greffage et de silane, le temps de réaction varie de quelques minutes à plusieurs heures [107]. En effet, plusieurs facteurs peuvent influencer la qualité du greffage comme l'hydratation de la surface [108] en milieu organique et la température du milieu. Ainsi, certains auteurs pensent que chauffer les suspensions en présence de silane favorise les réactions de condensation [109]. Ce traitement thermique permet ainsi d'augmenter le degré de condensation de la couche entre silanes adjacentes et d'obtenir un recouvrement lié chimiquement à la surface du substrat et non pas simplement adsorbé [110]. Pour cette raison, le mélange CNC-MTMS a subi un traitement thermique à 70 °C pendant 20 h. Le but

est donc de garantir la formation de liaison covalente entre les groupements silanols et les groupes hydroxyles des CNC.

Séchage par atomisation. La dernière étape dans le processus de modification chimique de la surface des CNC par le MTMS est la récupération des CNC modifiés du milieu réactionnel. Le choix du procédé s'est arrêté sur le séchage par atomisation. Ce choix était le résultat de plusieurs expériences de séparation solide/liquide que nous avons menées. Nous avons alors constaté que :

- presque toutes les autres méthodes de séchage, y compris les fours après centrifugation, la lyophilisation ou l'évaporation avec rotation, produisent une matière nécessitant un traitement supplémentaire (par exemple moudre et filtrer), ce qui induit une production de particules de tailles et de formes irrégulières;
- le séchage par atomisation permet de contrôler avec une très grande souplesse les propriétés des particules de poudre, telles que la densité, la taille et le seuil d'humidité;
- les espèces non greffées peuvent être éliminées facilement, par évaporation à la température de séchage par atomisation avoisinante 180 °C.

L'ensemble des résultats de caractérisation des CNC modifiés sont présentés au chapitre 5. La Figure 3.11 montre des images réalisées par microscopie électronique à transmission (TEM) des CNC avant et après modification par le MTMS. Le TEM utilisé est un JEOL 2100-F MEF, fonctionnant à 200 kV. En générale les CNC se présentent sous forme de bâtonnet (Figure 3.11 A). Après modification par le MTMS, les CNC ont conservé leur forme géométrique comme mentionné (Figure 3.11 B). Nous remarquons la présence de nanoparticules noires sur la surface des CNC qui correspondent probablement à des nanoparticules de PMSQ.

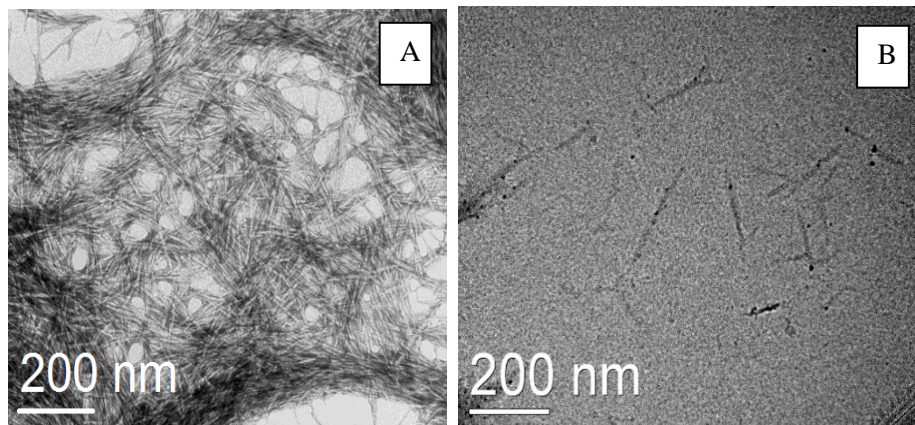


Figure 3.11 : Images TEM des CNC avant traitement (A) et après traitement par le MTMS (B) (image ont été effectuée après dispersion des CNC dans l'eau et les CNC modifiés dans le méthanol)

3.5 ÉLABORATION DES NANOCOMPOSITES HDPE/PMSQ

Sur la base d'un brevet DSM [111], Fedullo et al. [112] ont développé un procédé d'injection d'eau pour l'élaboration par extrusion des nanocomposites à base de polyamide 6 et chargés de plaquettes d'argile. On introduit simultanément le polymère et l'argile dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse par dosage gravimétrique et on injecte l'eau sous haute pression dans la zone de compression. Suivent ensuite deux phases de dégazage (la première atmosphérique, l'autre sous vide partiel) pour retirer l'eau injectée. Nous avons modifié légèrement ce procédé pour l'adapter à notre besoin afin d'élaborer les nanocomposites HDPE-PMSQ :

- recours à un solvant organique pour disperser les nanoparticules de PMSQ dans le HDPE;
- injection de la suspension de PMSQ dans la zone d'alimentation à l'aide d'une pompe péristaltique;
- réduction de la température dans la zone d'alimentation pour prévenir l'évaporation du solvant organique;
- évacuation du solvant organique par un système de dégazage dans la zone de compression.

Le caractère hydrophobe des nanoparticules de PMSQ nécessite de les disperser dans un solvant organique. La haute température de mise en œuvre dans l'extrudeuse ainsi que les hautes pressions exercées régissent le choix du solvant organique. Notre choix s'est arrêté sur le cyclohexane. Ce solvant présente une très bonne stabilité thermique grâce à sa forme cyclique d'hydrocarbure (décomposition à plus de 700 °C) et s'évapore facilement à une température proche de 80 °C. Ses caractéristiques physiques facilitent son introduction et son évacuation de l'extrudeuse. Ainsi, la température dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse a été fixée à 80 °C et la température de mise en œuvre était de 195 °C. L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse bi-vis co-rotative ZSK25WLE de Coperion (Figure 3.12). La longueur de la vis est de 1040 mm avec un rapport L/D de 41,6. Ses paramètres réglables sont les températures des différentes zones, les débits du polymère, le débit de la suspension de PMSQ et la vitesse de rotation des vis. La vis de l'extrudeuse a été configurée de manière à obtenir un maximum de cisaillement du mélange HDPE-PMSQ.

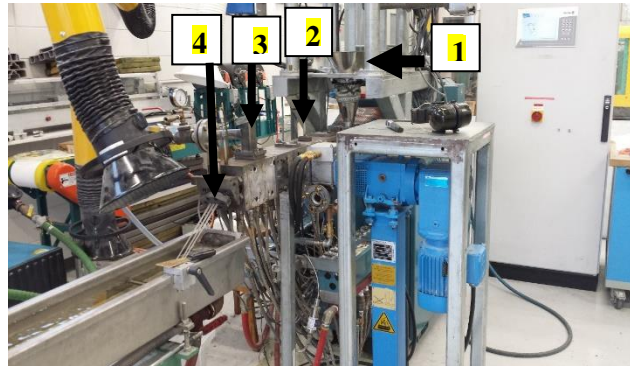


Figure 3.12 : L'extrudeuse bi-vis utilisée pour la fabrication des nanocomposites HDPE-PMSQ. (1) la trémie par laquelle le HDPE est introduit dans la zone d'alimentation, (2) entrée de la suspension de PMSQ, (3) l'évacuation du solvant, (4) la filière

3.6 ÉLABORATION DES NANOCOMPOSITES HDPE/CNC

Nous avons élaboré les nanocomposites HDPE-CNC sans utilisation de solvant. Chauffée dans le cyclohexane, les CNC brunissent. Des premiers mélanges par extrusion du HDPE et les CNC ont été réalisés afin de connaître l'état de dispersion des CNC modifiés ou non modifiés dans

le HDPE. Les échantillons examinés au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que dans les deux cas, les CNC présentent une mauvaise dispersion dans le HDPE. Pour y remédier, nous avons recouru à l'attrition mécanique pour réduire la taille des agglomérats de CNC. L'attrition est une technique largement utilisée dans le broyage des minerais. Dans une cuvette verticale à double paroi, on verse le HDPE sous forme de poudre, les CNC modifiés et des billes. Le mélange est ensuite agité par un rotor possédant des bras qui provoquent des forces de cisaillement et d'impact sur les particules conduisant à des fractures répétées (Figure 3.13). Cette action disperse les particules très fines de manière homogène. L'appareil d'attrition utilisée est une SD-1 attritor de Union Process.

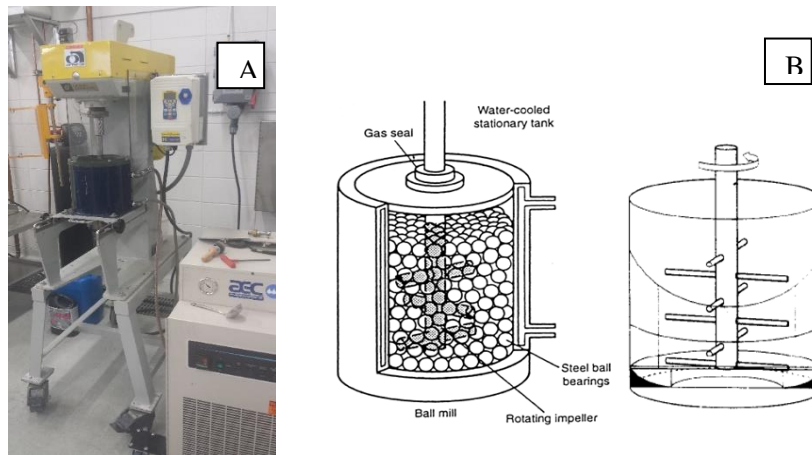


Figure 3.13 : L'appareil d'attrition utilisé (A) et un schéma représentatif de la cuvette selon Suryanrayana et al. [113] (B)

L'attrition est un processus de broyage mécanique complexe où de nombreux paramètres doivent être optimisés pour obtenir la dispersion désirée : taille et type de billes, vitesse de rotation du rotor, atmosphère à l'intérieur de la cuvette, taux de charge, temps et température d'attrition. Nous avons conduit plusieurs expériences pour aboutir au meilleur paramétrage pour obtenir une excellente dispersion des CNC dans le HDPE. Les nanocomposites HDPE-CNC sont ensuite extrudés avant d'en examiner la dispersion des CNC. Le chapitre 7 les résultats obtenus.

3.7 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Toutes les techniques de caractérisation utilisées (chimiques, physiques, morphologiques et mécaniques) sont décrites dans les chapitres qui suivent. La caractérisation chimique consiste en la compréhension de la structure des nanoparticules. Nous avons fait appel à des techniques appropriées : spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, résonance magnétique nucléaire, diffraction des rayons X.

La morphologie des nanoparticules a été largement étudiée par plusieurs techniques comme le microscope électronique à balayage, le microscope électronique à transmission et le microscope à force atomique. L'ensemble de ces caractérisations avaient pour but de corrélérer la microstructure à la propriété mécanique des nanocomposites élaborés. Par l'intermédiaire des analyses en mode statique et dynamique, nous avons pu comprendre le comportement mécanique des nanocomposites étudiés. Il s'agit du comportement viscoélastique linéaire par analyse dynamique mécanique (DMA) et du comportement mécanique en mode traction biaxial. Voici une brève description de ces deux techniques.

3.8 ANALYSE DYNAMIQUE MÉCANIQUE

Le comportement dynamique viscoélastique des matériaux a été étudié au moyen d'un appareil de la compagnie TA Instrument, un DMA Q800 V20.24 Build 43. Le principe des mesures dynamiques est le suivant. Un échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale dans le temps du type :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (1)$$

Où ε_0 correspond à la déformation dynamique maximale qui doit être choisie dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

La réponse à cette sollicitation est mesurée simultanément :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

Où δ représente le déphasage de la réponse par rapport à la sollicitation. Si le comportement du matériau est purement élastique, alors $\delta = 0$. Si le comportement est purement visqueux, la sollicitation et la réponse sont en opposition de phase et $\delta = 90^\circ$. Pour les valeurs intermédiaires de l'angle de déphasage δ , on définit ainsi un module dynamique complexe :

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

E' est le module de conservation ou module élastique et caractérise la partie de l'énergie accumulée sous forme élastique. E'' est le module de perte et définit l'énergie dissipée dans le matériau. Enfin, on introduit la tangente de l'angle de perte :

$$\tan \delta = E''/E' \quad (4)$$

L'évolution de ces trois paramètres (E' , E'' et $\tan \delta$) en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation permet d'identifier les relaxations principales et secondaires du polymère. Au passage de la transition vitreuse par exemple, le matériau dissipe un maximum d'énergie et le module de perte E'' ainsi que $\tan \delta$ passent par un maximum. Le module élastique au cours de cette transition observe une chute plus ou moins importante en fonction du type de polymère. Pour un polymère purement amorphe, elle est de l'ordre de 3 décades (10^9 à 10^6 Pa), alors que pour un polymère semi-cristallin, la décroissance de E' varie avec le taux de cristallinité.

3.9 LE COMPORTEMENT EN TRACTION UNIAXIALE

L'essai de traction est le plus utilisé pour déterminer le comportement mécanique d'un matériau. Nous avons étudié l'effet des nanoparticules de PMSQ sur les propriétés mécaniques de traction du HDPE. Le test de traction des échantillons nanocomposites a été mesuré avec la machine Zwick Roell Z030. Le test de traction a été effectué à une tension uni-axiale à température ambiante. La mesure suit la norme standard ASTM : Type IV – D638. Cet essai se caractérise par la facilité de mise en œuvre et par la richesse des informations fournies tel que montré dans la Figure 3.14. On exerce une force de traction sur une éprouvette standardisée, jusqu'à sa rupture, en suivant un processus de mise en charge à une vitesse de déformation constante. L'éprouvette d'essai est

prélevée dans le matériau à caractériser et usinée à des dimensions normalisées, afin d'assurer une meilleure comparaison des essais.

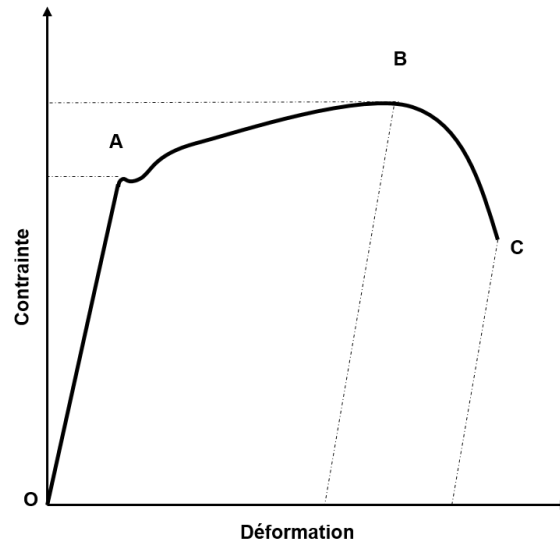


Figure 3.14 : Allure de la courbe conventionnelle de traction

Cette courbe contient 3 régions :

- **OA** : domaine élastique à déformation réversible. Cette région permet de calculer la constante élastique du matériau : Le module de Young **E**. Le point **A** marque la limite du domaine élastique;
- **AB** : domaine de déformation permanente homogène ou de déformation plastique répartie; le point **B** se situe à charge maximale et au début de la striction et définit la résistance à la traction notée R_m ;
- **BC** : domaine de striction ou de déformation plastique localisée ; **C** : point de rupture de l'éprouvette qui nous donne l'information sur l'allongement à la rupture.

CHAPITRE 4

A TWO-STEP SOL-GEL METHOD TO SYNTHESIZE A LADDER POLYMETHYLSILSESQUIOXANE NANOPARTICLES

Abdessamad Baatti^a, Fouad Erchiqui^b, Philippe Bébin^c, François Godard^b, Denis Bussi res^d

Advanced Powder Technology, Elsevier. Facteur d'impact : 2,943. Date de soumission le 30
octobre 2015. Accepté le 12 janvier 2017

^a: Université du Québec   Chicoutimi, **département des sciences appliquées**, 555, boulevard
de l'Université, Chicoutimi (Québec), Canada G7H 2B1

^b: Université du Québec en Abitibi Témiscamingue, **département de génie**, 455, boulevard de
l'Université, Rouyn-Noranda (Québec), Canada J9X 5E4

^c: 671 Boulevard Frontenac O, Thetford Mines, (Québec), Canada G6G 1N1

^d: Université du Québec   Chicoutimi, **département des sciences fondamentales**, 555,
boulevard de l'Université, Chicoutimi (Québec), Canada G7H 2B1

Rôle de l'étudiant dans cette publication :

Le travail expérimental, le calcul, l'interprétation des résultats et la r daction du papier ont
 t  effectu s par Abdessamad Baatti.

Abstract: The ladder polymethylsilsesquioxane (PMSQ) nanoparticles with average diameter size of 15 and 20 nm were synthesized by hydrolysis and condensation of methyltrimethoxysilane (MTMS). An ex situ kinetic study in acidic medium of MTMS hydrolysis was followed by Raman spectroscopy. The PMSQ nanoparticles were studied by infrared spectroscopy, ^{29}Si and ^{13}C nuclear magnetic resonance and by X-ray diffraction. The thermal stability was examined by thermogravimetric analysis. PMSQ nanoparticles have a degradation temperature of 390 °C under nitrogen and 380°C under oxygen, an excellent specific area (397.21 m²/g), a density of 1.42 g/m³ and hydrophobic surface (apparent contact angle 148° ± 3).

Résumé: Les nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane (PMSQ) de diamètres moyens entre 15 et 20 nm ont été synthétisées par hydrolyse et condensation de méthyltriméthoxysilane (MTMS). Une étude cinétique en milieu acide de l'hydrolyse du MTMS a été effectuée par spectroscopie Raman. Les nanoparticules de PMSQ ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire ^{29}Si et ^{13}C et par diffraction des rayons X. La stabilité thermique a été examinée par analyse thermogravimétrique. Les nanoparticules de PMSQ ont une température de dégradation de 390 °C sous azote et de 380 °C sous oxygène, une excellente surface spécifique (397,21 m²/g), une densité de 1,42 g/m³ et une surface hydrophobe (angle de contact apparent 148° ± 3).

4.1 INTRODUCTION

Siloxane is a functional group in organosilicon chemistry with Silicon-Oxygen-Silicon linkage. The siloxane family includes a large number of compounds placing into two major groups resulting from their structures: cyclic compounds with respect to the aromatic nuclei and large molecular weight compounds, such as silsesquioxanes, which the Si-O bonds form linear chain or three-dimensional structures. Used primarily as a coupling agents and coatings [114-116], siloxanes have been a great success as filler in the field of composites specially silsesquioxanes species because of their varied structures. Silsesquioxanes are hybrid materials, organic-inorganic, which possess good thermal stability and excellent mechanical and other interesting properties. All these properties make this material one of the compounds most studied by scientific researchers in recent years, in particular in the field of nanocomposites with organic polymers. The addition of inorganic compounds to the polymer improves the mechanical, thermal, electrical and optical properties of the polymer. In fact, the inorganic Si-O network in silsesquioxanes stabilizes the material and their organic part interacts with the polymeric matrix in order to strengthen it. Silsesquioxanes have shown their potential consistently in the manufacturing of functional materials [117] .

Silsesquioxanes are compounds that can be defined by the general chemical formula $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, in which R can be any kind of organic group and H [101, 118]. Figure1 illustrates the structure of this material as described in the literature [119, 120]: compounds in the form of closed cages called polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) (Figure 4.1A), structures in an open cage (Figure 4.1B), a ladder structure in which two chains of Si-O-Si are connected in a regular way by oxane bridges (Figure 4.1C), and random structures which do not represent a regular organization (Figure 4.1D).

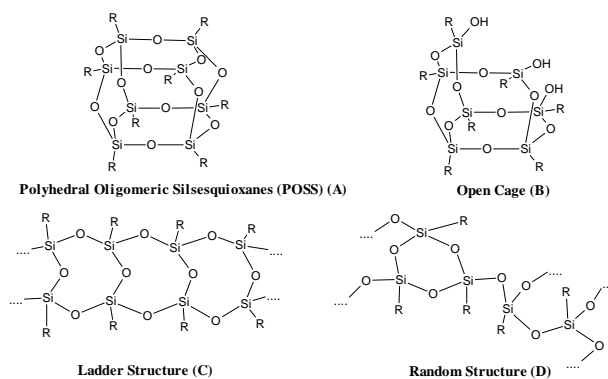


Figure 4.1 : Chemical Structure of silsesquioxanes

This study covered the synthesis and analysis of the properties of the ladder structure of polysilsesquioxane. Ladder polysilsesquioxanes are obtained by the Sol-Gel method which comprises the hydrolysis and condensation reactions of type $R-SiX_3$ ($X=Cl, OR'$) precursors. The condensation process must be controlled in order to avoid the formation of an amorphous structure. Under controlled conditions (water concentration, temperature, pH and solvent), a ladder structure of silsesquioxane with a large molecular weight can be obtained. The number of disordered structures in the polysilsesquioxane increases with the increase in its molecular weight. The disordered structure ratio depends strongly on the nature of the substituting on the silicon atom and the operating conditions [121]. The first synthesis of the ladder polysilsesquioxane was obtained by Brown in 1960 [122] but several methods of ladder polysilsesquioxane synthesis have been developed more recently [35, 38, 123, 124]. The research effort concentrated on controlling the polymer structure. Most of these methods of synthesis focus on the manufacture of ladder polysilsesquioxanes with a large molecular weight because of their broad range of applications [125-132] but a few researchers have examined the synthesis of ladder polysilsesquioxanes of nanometric size. Recently, Baiyu et al [133] have synthesized a microsphere of polymethylsilsesquioxane by the conventional coagulation method. In this work, we propose a simple method to synthesize the crystalline nanoparticles of ladder polymethylsilsesquioxane (PMSQ) based on the Sol-Gel method. The precursor used for this purpose was methyltrimethoxysilane (MTMS). For this end, MTMS was hydrolysis in acid medium which corresponding to the sol and the gel was formed after condensation

reaction in basic medium. As such, the structure of the produced material was identified by several spectroscopic methods and the material obtained possesses an excellent thermal stability, a nanometric size, and a hydrophobic surface.

4.2 MATERIALS AND METHODS

4.2.1 Materials

The chemical products used, namely hydrochloric acid, NaOH, methanol and 98% methyltrimethoxymethylsilane (MTMS), were obtained from the Sigma Aldrich company.

4.2.2 Preparation of PMSQ nanoparticles

The PMSQ nanoparticles were synthesized by hydrolysis and condensation reactions of MTMS. In the experiments, MTMS water free 50 g, methanol 38.07 mL, hydrochloric acid 82 μ L, and deionised water 19.85 mL were mixed under vigorous stirring for 24 h at room temperature. Then, using a solution of 1 N NaOH, the pH was adjusted to 11 and the mixture was stirred until gel formation. The gel produced was dried for 4 h at 110 °C. The resulting powder was washed with deionized water to neutral pH.

4.2.3 Characterizations

Raman spectra of the ex-situ kinetic study of the MTMS hydrolysis were obtained by a SENTERRA Raman spectrometer (Bruker) operating in near-infrared mode under the following conditions: laser: 785 nm with 100 mW of power, acquisition time: 8 s, lens: 10x, spectral window: 400-3500 cm^{-1} . A sample was taken several times from the reaction medium during the reaction and then placed in a glass tube for analysis.

The infrared spectrum of the nanoparticles of the ladder PMSQ was obtained by an infrared Fourier transform spectrometer (Perkin Elmer spectrum 100) using the attenuated total reflection

method (ATR-FTIR) at 2 cm^{-1} of resolution and 8 scans. ATR accessory equipped with a single reflection diamond ATR crystal on Zinc-Selenide (ZnSe) plate was used for PMSQ powder analysis.

^{29}Si and ^{13}C solid-state spectra were recorded on a Bruker Avance 300 MHz (Bruker Biospin Canada, Milton, ON) with a 7-mm MAS probe. An echo sequence was used to record ^{29}Si spectra to avoid any background signals. Before any measurements, the nanoparticles were dried overnight at 110°C . Samples were spun at 5 kHz with a scan number of 2000, a recycle delay of 30 s with TPPM decoupling for a total acquisition time of 16 h typically used to record silicon spectra. ^{13}C CPMAS experiments were run with the same probe, with a contact time of 1 ms and 2000 scans, or a recycle delay of 3 s for a total acquisition time of 1.7 h.

The crystal structure and morphology of the PMSQ nanoparticles were identified respectively by X-ray diffraction (XRD) of powders and the transmission electron microscope (TEM). XRD powder analysis was performed without prior sample preparation with a Siemens D5000 diffractometer (radiation $\text{K}\alpha = 1.54059\text{ nm}$ of Cu). The scans ranged from 2° to 80° in steps of 0.02° .

The PMSQ nanoparticles were dispersed in methanol under sonication for 30 min before being analyzed by TEM. The TEM used was a JEOL 2100 -F MEF field emission gun, operated at 200 kV.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a Mettler apparatus TGA/SDTA 851 /LF/1600. Aluminum crucibles (100 μl) without lids were used. The samples were heated from 25°C to 1000°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in an oxygen and nitrogen atmosphere. Thermal analysis at a constant temperature of PMSQ nanoparticles was carried out at 300°C for 1 h under an oxygen atmosphere.

The specific surface area of the PMSQ nanoparticles was computed by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) model [134] using a Gemini VII series analyzer. The sample was degassed at 110°C overnight under vacuum. Nitrogen adsorption isotherm was measured at liquid N_2 at 77 K, and N_2 relative pressure ranging from 0.01 to 0.9.

The density was measured using a helium pycnometer. Water contact angle was measured by OCA15 Plus Data-Physics equipment at room temperature using the sessile drop method. The system included a high resolution camera and specific software developed to capture and analyze the contact angle on very small and curved surfaces. Ellipse fitting method was used to determine the apparent contact angle. To this end, a drop of ultra-pure water (5 μ L) was deposited on a smooth pellet sample via an ultra-thin needle with an internal diameter of 0.18 mm. The apparent contact angle was then performed according to the Cassie and Baxter theory [135]. At these experimental conditions, each experiment was repeated for five times until the reproducibility was satisfactory to ensure minimal relative error.

4.3 RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4.2 shows the suggested hydrolysis and condensation steps of MTMS and the formation of the ladder PMSQ nanoparticle reaction. The hydrolysis step is favorable in an acidic medium [136], while condensation is favorable in a basic medium [137]. Hydrolysis is a fast protonation equilibrium of the leaving group HO-CH₃ of MTMS. Attack of the water protons will promote the nucleophilic addition of the water molecule, thereby increasing the rate of hydrolysis. In an acid medium, condensation can always take place with a minimum around a pH of 2 [138]. Moreover, the formation of cyclic species is a common feature of silicon alkoxide polymerization under acidic conditions [139-143]. Consequently, even though Raman measurements have not been able to identify such ring structures, we suggest that silanol groups derived from the hydrolysis of MTMS can react with each other to form ring structures of four silicon atoms linked by siloxane bonds (Si-O-Si) having OH groups at the end of the cycle. This assumption was supported by some MTMS hydrolysis studies [144-146], who authors were confirmed by NMR ²⁹Si at liquid state the formation of (Si-O)₄ rings during the hydrolysis reaction in acidic medium. The result is the formation of a precursor which will subsequently form the final ladder PMSQ polymer. The gel formation and the development of ladder PMSQ structure takes place in a basic medium. In fact, the partial positive charge on the silicon atom increases when the connectivity increases, which facilitates the nucleophilic addition of Si-OH functions on the respective silicon atoms. The hydrolysis mechanism

is constituted by a succession of equilibria. Increase in the water concentration can minutely move and accelerate the rate of hydrolysis to the irreversibility of the reaction. Thus, the molar ratio of H_2O to methoxy groups in MTMS used in this study is about 3 according to the water stoichiometric content in the MTMS hydrolysis reaction. A study of the ex-situ kinetics of hydrolysis of MTMS in acidic medium by Raman spectroscopy was performed to monitor the formation of silanol groups and their condensation.

Methyltrimethoxysilane

$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[5 \text{ min}]{\text{H}^+}$

$\text{T}_0^0 + \text{T}_{1\text{H}}^0 + \text{T}_{2\text{H}}^0 + \text{T}_{3\text{H}}^0$

$\text{T}_0^0 + \text{T}_{3\text{H}}^0 \xrightarrow{\text{NaOH}}$

$\text{T}^3 + \text{T}^2 \xrightarrow{24 \text{ h}}$

Condensation

Na^+, OH^-

Polymethylsilsesquioxane

4.3.1 Kinetic hydrolysis study of MTMS

70

during the hydrolysis of MTMS at pH=2 in methanol is shown in Figure 4.4; Figure 4.4A illustrates the 3D format whereas Figure 4.4B shows the superposition of the same spectra with the identification characteristic bands. The 950-450 cm^{-1} spectral range identified the products of the hydrolysis reaction of the MTMS. The MTMS Raman spectrum was obtained from MTMS-MeOH mixture at pH 2 and without addition of water. It has a broad and intense band at 628cm^{-1} relative to the collective stretching vibration of MTMS (all methoxy groups and $\text{CH}_3\text{-Si}$) [147, 148]. After adding water (5 min of reaction), the bands at 738, 793 and 850 cm^{-1} are increasing in intensity compared to MTMS. They can be attributed to the antisymmetric stretching vibrations of SiO/SiC (793 cm^{-1}) and rocking vibration of the methyl group of $\text{CH}_3\text{-Si}$ (738 and 850 cm^{-1}) [147]. The bands at 2836 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} and 2948 cm^{-1} are assigned respectively to symmetric stretching vibrations of CH of $\text{CH}_3\text{-Si}$ and $\text{CH}_3\text{-O-Si}$. The Glaser and Wilkes notation was applied [99] to identify the silanol groups and other structures could be occur during the hydrolysis of MTMS. In fact, upon hydrolysis, the characteristic band of MTMS (T^0_0) located at 628 cm^{-1} disappears quickly (Figure 4.4B) but the reaction is slow enough to identify all intermediate products derived from the hydrolysis of the MTMS. Effectively, T^0_1 , T^0_2 , and T^0_3 appear respectively at 647 cm^{-1} , 667 cm^{-1} , and 691 cm^{-1} [147]. The disappearance of T^0_0 and the appearance of T^0_1 , T^0_2 , and T^0_3 was done after 5 min of the reaction. At the same time, a broad band appeared at 571 cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations of the siloxane units (T^2) [148] showing the beginning of the condensation reaction of silanol species to siloxane structures. The progressive decrease in the intensity of the bands of T^0_1 , T^0_2 , and T^0_3 species is followed by increased in the intensity of the band characteristic of the first condensed T^2 silicons. Concurrently, the band of the second siloxane structures (T^3) located at 535 cm^{-1} [148] appear, and its intensity progress during the reaction. After 3 h, almost all T^0_1 and T^0_2 are condensed on siloxanes but T^0_3 is only partially condensed. After 24 h of reaction, it is observed that the near totality of T^0_3 is condensed and the possible precursors of the 4-silicon atoms ring $(\text{Si-O})_4$ are formed. This statement can be supported by the evolution of T^2 and T^3 bands at 24 h from the reaction. Indeed, it can be seen that the T^2 and T^3 bands were replaced by a large band ranging from 596 cm^{-1} to 462 cm^{-1} which can be attributed to the stretching vibration of Si-O-Si in the $(\text{Si-O})_4$ ring. Condensation at pH=11 contributed to the formation of ladder PMSQ. The aggregative/monomer addition model can be proposed to explain the formation mechanism of the PMSQ nanoparticles. This model was

proposed for the formation and growth of SiO₂ particles and it can be extended to the case of organotrialkoxysilanes precursors [133]. In this model, it was suggested that the nucleation is the result of the reaction of two reactive monomers and the growth of the particle is based on a monomer addition process [149]. In our case, the (Si-O)₄ ring can be considered as a monomer and the growth reaction could have been stopped by the presence of O-CH₃ group at both extremities of the ladder chain, which can have defined the particle size of the ladder PMSQ. Indeed, the final structure of PMSQ was identified by FTIR spectroscopy, ²⁹Si-NMR, and ¹³C-NMR.

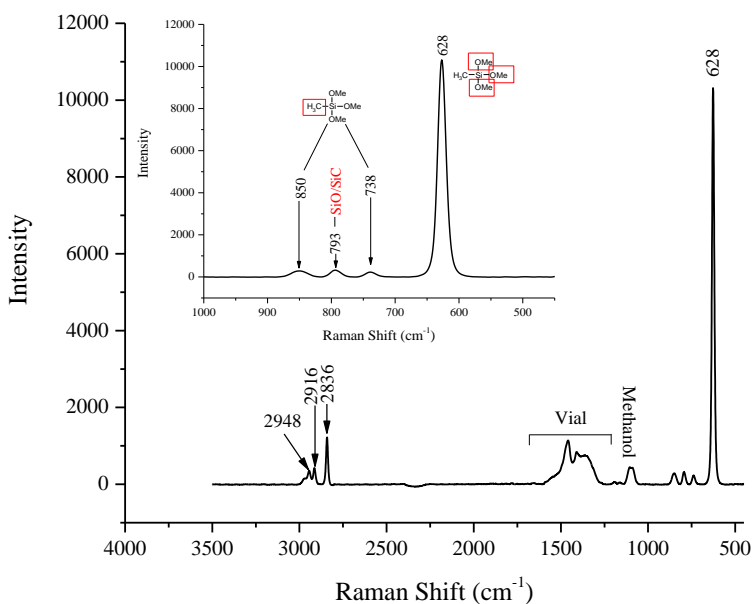


Figure 4.3 : Raman spectra of MTMS. Identification of the spectral study area

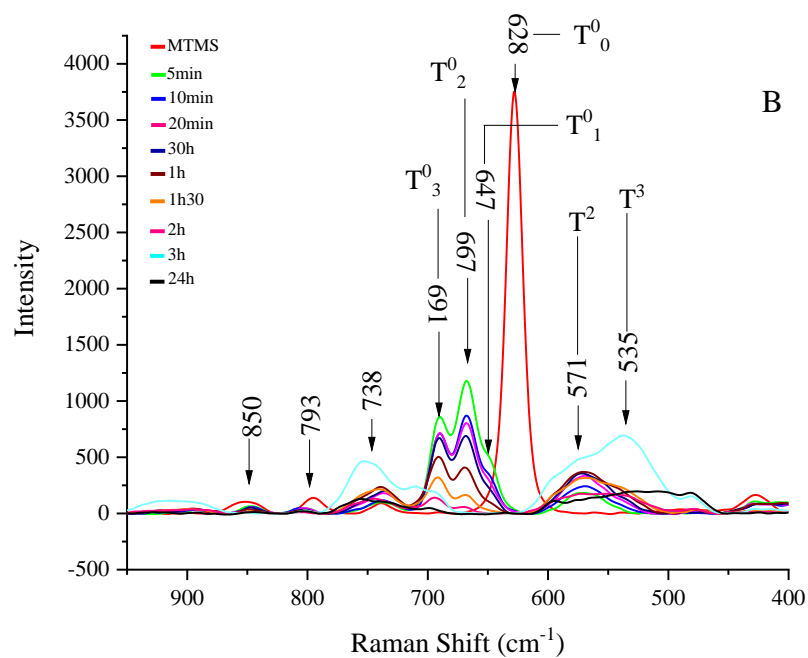
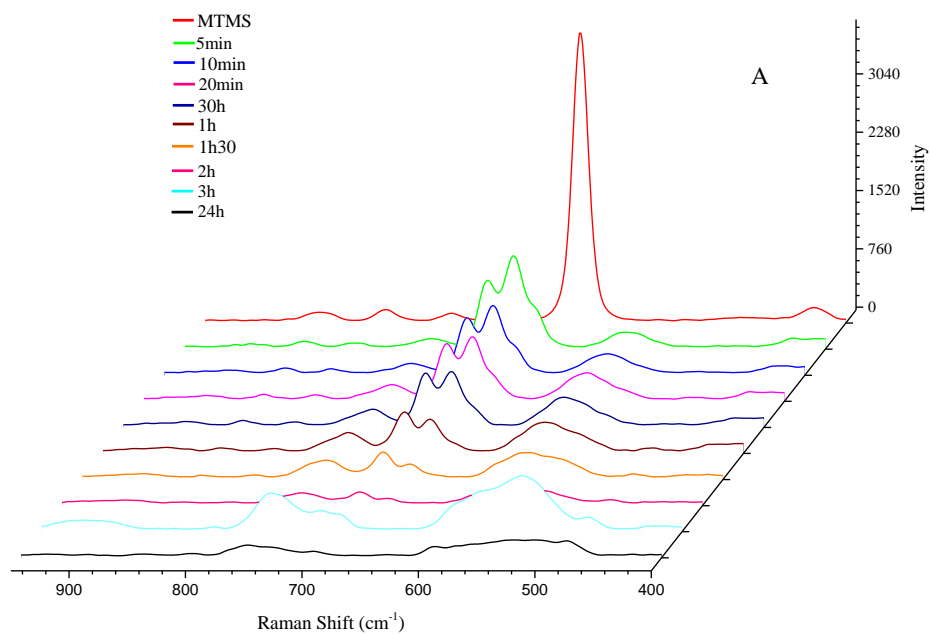


Figure 4. 4 : Raman spectra of MTMS hydrolysis.
(A) A 3-D view and (B) an overlaid view

4.3.2 Structure of ladder PMSQ nanoparticles

Figure 4.5A shows the FTIR - ATR spectrum of the ladder PMSQ nanoparticles, while Figure 4.5B illustrates the symmetric and asymmetric vibration modes of $(\text{Si-O})_4$. The band at 1271 cm^{-1} is characteristic of the stretching vibration of Si-CH_3 . The asymmetric stretching vibration of Si-O-Si (Figure 4.5A) is located at 1115 cm^{-1} . The very strong band at 1021 cm^{-1} is characteristic of the symmetric stretching vibration of Si-O-Si (Figure 4.5B) [150]. The bands at 852 , 778 and 767 cm^{-1} are attributed to the out-of-plane agitation of methyl groups in Si-CH_3 . The bands at 1021 cm^{-1} and 1115 cm^{-1} are attributed to Si-O-Si characteristics of the ladder PMSQ structure shown in Figure 4.1C [151]. It has been shown that the vibrational modes of the symmetric and asymmetric Si-O-Si theoretical and experimental spectra of the ladder PMSQ structure correspond to vibrational modes of the ring $(\text{Si-O})_4$. With an error margin of 2% between the theoretical and experimental spectrum, it was demonstrated that the presence of the band at 1021 cm^{-1} is characteristic of a linear structure of the crosslinked ladder PMSQ structure compared to a three-dimensional structure in the form of a cage (POSS) [151]. Also, the absence of the characteristic bands of Si-OH at 3500 cm^{-1} and 950 cm^{-1} [152, 153] can be explained by the total condensation of the silanol groups and the formation of siloxane bridges. Moreover, this result can be confirmed the presence of $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ in the end of the PMSQ structure (Figure 4.2). Infrared analysis of the ladder PMSQ nanoparticles showed that PMSQ has a highly asymmetric structure bond Si-O-Si of cyclic units $(\text{Si-O})_4$ that matches a ladder structure perfectly.

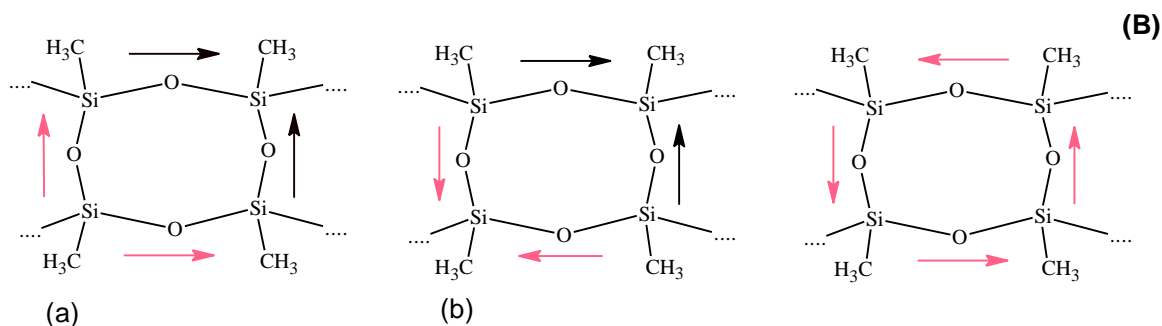
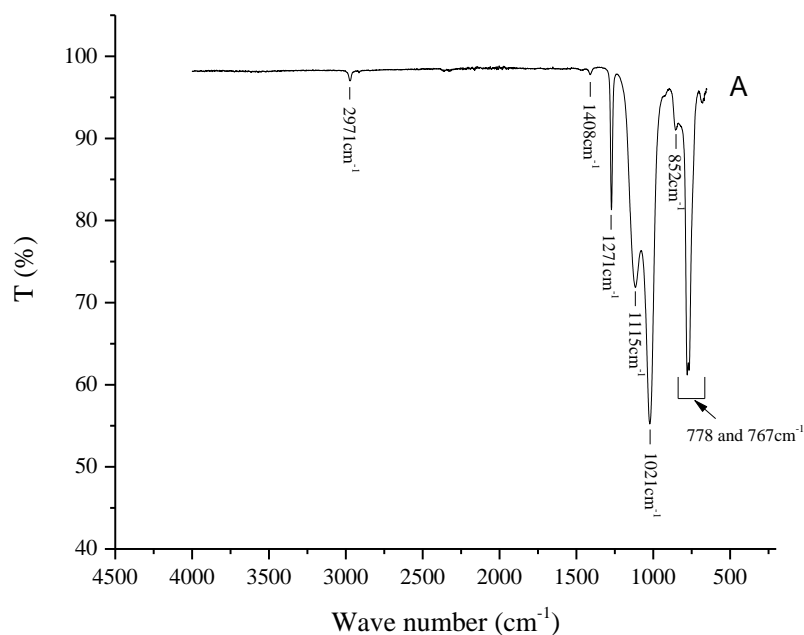


Figure 4.5 : (A) FTIR-ATR spectra of ladder PMSQ nanoparticles, (B) asymmetric (a) and Symmetric (b) stretching vibration modes of (Si-O)₄ ring [99]

The ²⁹Si NMR solid state confirms the results of infrared spectroscopy. Figure 4.6 illustrates the result of the ²⁹Si NMR of ladder structure of PMSQ nanoparticles. There are two peaks, the first at $\delta = -67.25$ ppm, the other at $\delta = -58.41$ ppm. The peak of chemical shift $\delta = -67.25$ ppm corresponds to the condensed T³ silicons, while the peak at -58.41 ppm can be attributed to the condensed T² silicons in the end of the polymer chain [153] (Figure 4.1C). The width of the peaks may be explained by the coexistence of a plurality of cis-isotactic and cis-syndiotactic stereo-configurations [146]. This demonstrates the existence of a ladder structure of PMSQ nanoparticles.

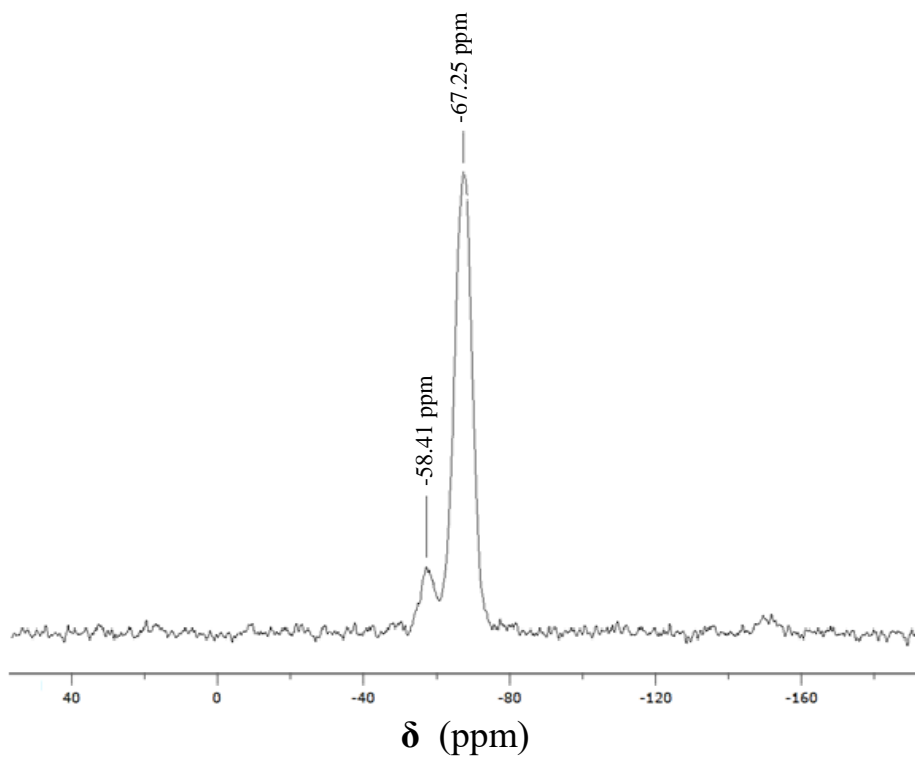


Figure 4.6 : ^{29}Si NMR spectra of ladder PMSQ nanoparticles

The ^{13}C NMR shows the presence of methoxy groups at the end of the PMSQ. Figure 4.7 shows the ^{13}C NMR spectrum of PMSQ. The intense peak at $\delta = -3.06$ ppm corresponds to the carbon methyl group linked to the silicon atom in the cyclo-silsesquioxane ($\text{CH}_3\text{SiO}_3^-$), while the peak at $\delta = 49.52$ ppm is relative to the methyl group of $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ [153]. The ^{29}Si NMR and ^{13}C show that a PMSQ has an ordered structure of nanoparticles in the form of a ladder.

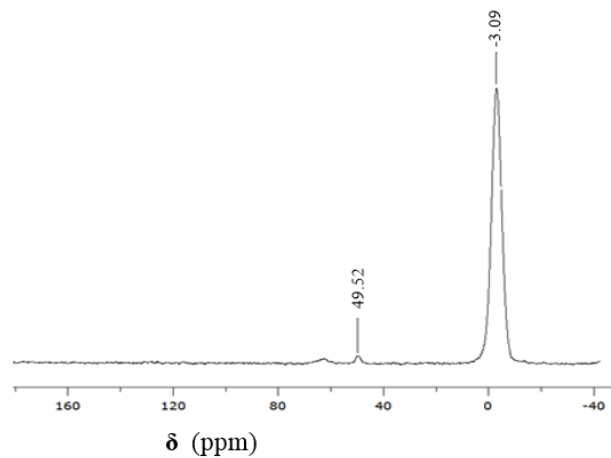


Figure 4.7 : ^{13}C NMR spectra of ladder PMSQ nanoparticles

XRD analysis shows the presence of two distinct halos confirming the existence of a crystal structure (Figure 4.8). The first halo appears at 2θ scale of 9.67° , it gives the distance of 9.78 \AA . It could be associated to the intermolecular distance between the two chains in PMSQ, namely the width of the polymer. This result accords with XRD analysis of ordered linear siloxane polymer [154]. The second halo, less intense, which appears at 2θ scale of 22.83° (distance of 3.92 \AA) is the thickness of the PMSQ. This XRD results is in accordance with other results [152, 155] and confirms that PMSQ has a skeleton in the form of a rod with a very regular structure.

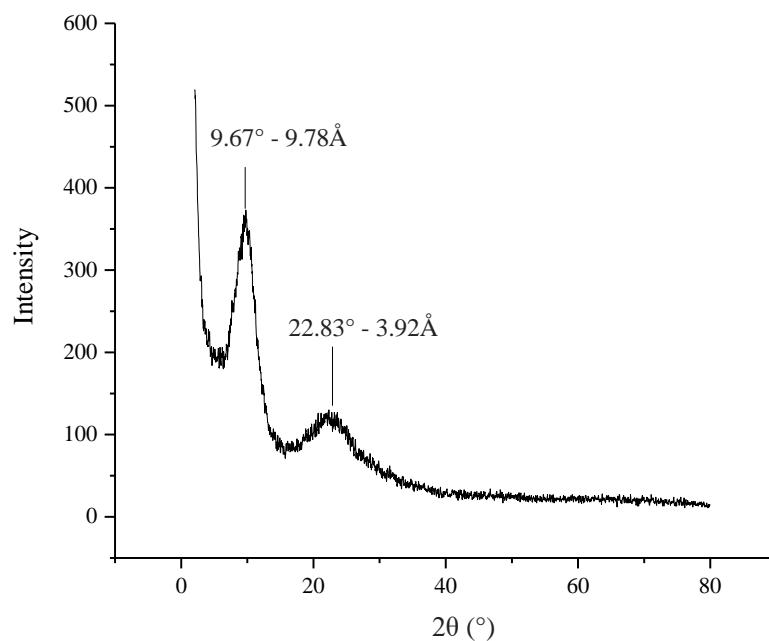


Figure 4.8 : XRD pattern of ladder PMSQ nanoparticles

The PMSQ size was measured with the TEM because, although there are several techniques for determining the size of nanoparticles, only the TEM is capable of providing a good visualization of nanoparticles and calculating their size [156]. The micrograph of the PMSQ nanoparticles (Figure 4.9) reveals a heterogeneous distribution of the size and the presence of aggregates. The PMSQ nanoparticles can be considered as quasi-spherical and its diameter size, performed by PEBBLES software [157], has been estimated at between 15 and 20 nm. The presence of aggregates is strongly linked to the hydrophobic nature of PMSQ. In fact, the methyl groups in the surface of the polymer chains come into the inter-chain interaction and promote aggregation.

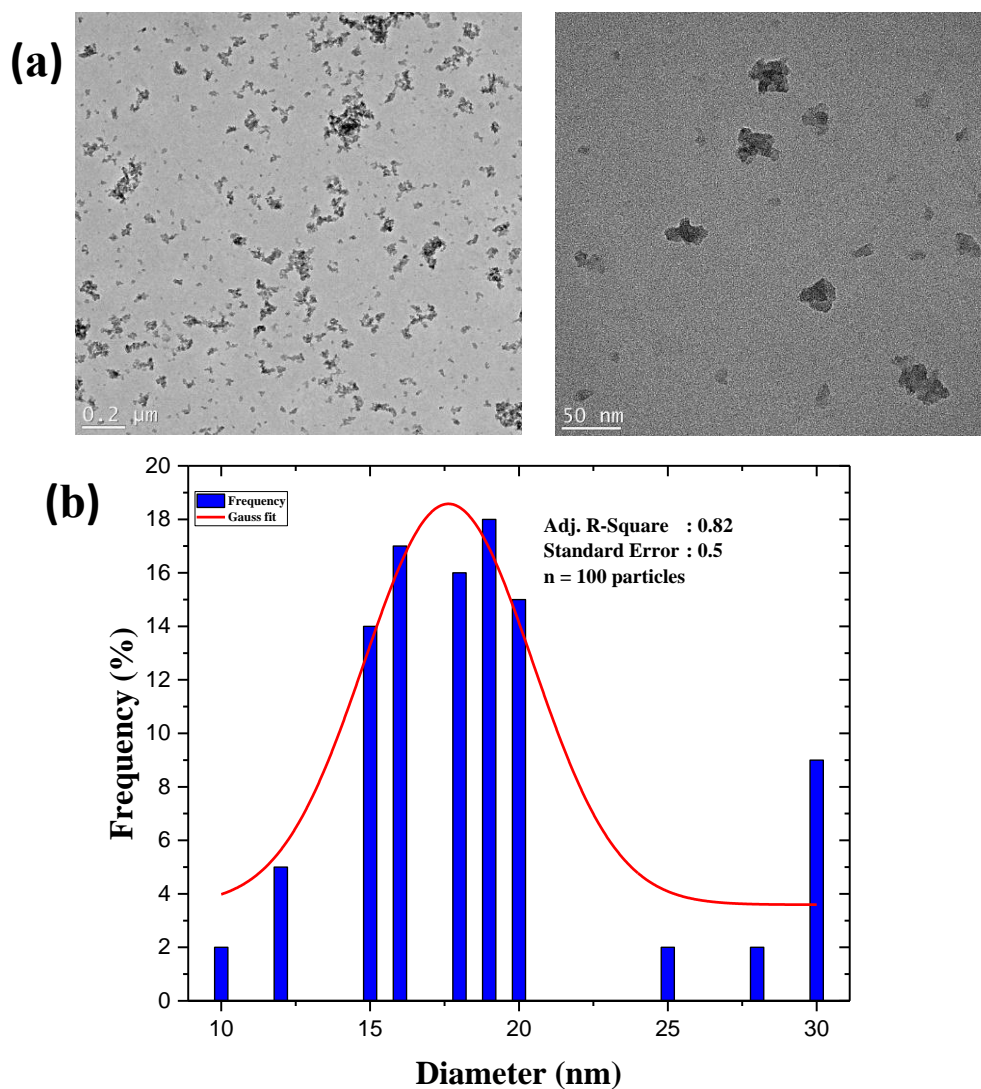


Figure 4.9 : (a) TEM images and (b) associated diameter size histogram of the spherical PMSQ nanoparticles obtained from size counting of TEM images for 100 individual nanoparticles. The red line corresponds to the best Gaussian data fit function.

4.3.3 Properties of PMSQ nanoparticles

The results of the analysis of PMSQ nanoparticle properties are given in Table 4.1. These nanoparticles have a very large surface area ($397.21 \text{ m}^2/\text{g}$) offering a great ability to interact specifically with other hydrophobic surfaces. The measured apparent contact angle is that of a

hydrophobic surface ($148^\circ \pm 3^\circ$). PMSQ nanoparticles are relatively dense (1.42 g/cm^3) and have a good thermal stability.

Table 4.1

Ladder PMSQ nanoparticles properties

Specific area BET (m^2/g)	Density (g/cm^3)	Size (nm)	Contact angle (Degree)
397.21	1.42	15-20	148 ± 3

TGA curves in different atmospheres of PMSQ nanoparticles are shown in Figure 4.10. The nanoparticles of PMSQ present one decomposition step at 380°C under oxygen atmosphere (40 % residue) and at 390°C under a nitrogen atmosphere (20 % residue). This indicates that the mass loss associated with the PMSQ degradation temperature is barely affected by the atmosphere. However, the small amount of the residue (20-40 %) can be explained by the competition between the evaporation process already observed in nitrogen and an oxidation phenomenon, which leads to a thermally stable residue.

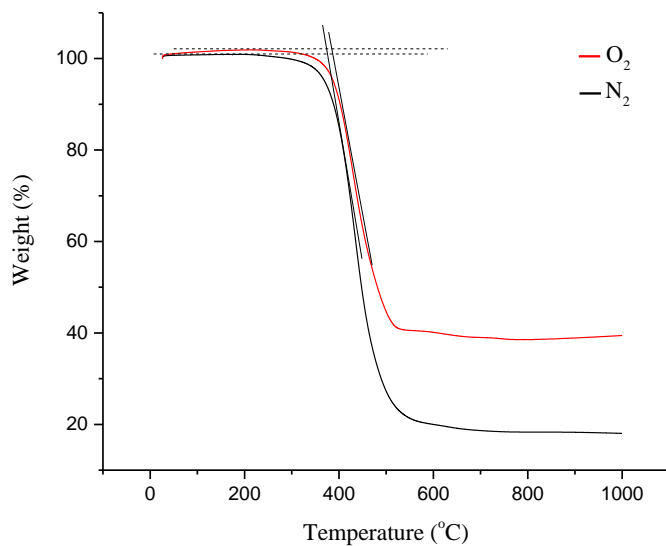


Figure 4. 10 : TGA curves of ladder PMSQ nanoparticles in different atmosphere

In addition, a heat treatment of PMSQ nanoparticles at constant temperature (300 °C) for 1 h was performed (Figure 4.11) with a view to test the thermal behavior of PMSQ nanoparticles at high temperatures and for a long duration. No weight loss was observed, thereby confirming that the PMSQ nanoparticles were not decomposed. Also, no change of color of PMSQ nanoparticles was observed. The PMSQ nanoparticles with their properties, namely their hydrophobicity, nanometric size and specific surface, make a very good reinforcing polymer using processing techniques in the molten state such as extrusion.

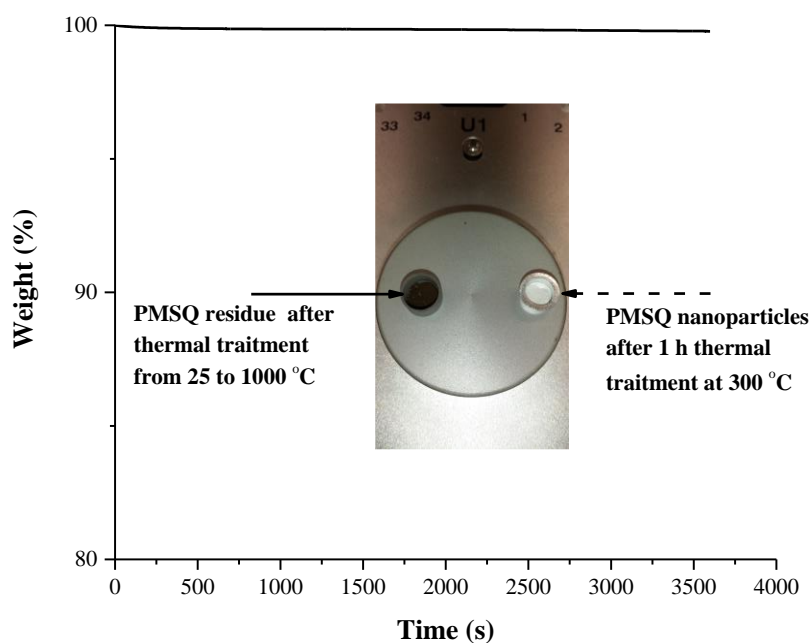


Figure 4.11 : Thermal treatment of ladder PMSQ nanoparticles at 300°C for 1 hour

4.4 CONCLUSION

The ladder polymethylsilsesquioxane nanoparticles was obtained after hydrolysis and condensation reactions of the MTMS. Hydrolysis and condensation of the MTMS in an acid medium was followed by Raman spectroscopy. The kinetic study of the hydrolysis of MTMS assumes the existence of conjugated octagon substructure containing 4 silicon atoms which enters into the formation of the ladder structure of the PMSQ. This ladder structure was confirmed by FTIR spectroscopy, ^{29}Si NMR and ^{13}C NMR. The XRD identified an regular structure of PMSQ nanoparticles. The ladder PMSQ nanoparticles have interesting properties for the manufacture of a nanocomposite polymer matrix. Properties such as good thermal stability, a hydrophobic surface and excellent exchange surface have been highlighted.

This synthesis has not only produced a new range of nanoparticles that can act as nanofiller in the manufacture of nanocomposites based on thermoplastic but has also been used to understand the effect of MTMS in the chemical modification of nanocrystalline cellulose. This is interpreted in the following chapter.

CHAPITRE 5

FABRICATION OF HYDROPHOBIC CELLULOSE NANOCRYSTALS

Abdessamad Baatti^a, Fouad Erchiqui^b, Philippe Bébin^c, François Godard^b, Denis Bussi res^d The Canadian Journal of Chemical Engineering, Wiley Online Library. Facteur d'impact: 1,256. Date de soumission le 19 mai 2018. Accepté le 1 octobre 2018

^a: Université du Québec   Chicoutimi, **département des sciences appliquées**, 555, boulevard de l'Université, Chicoutimi (Québec), Canada G7H 2B1

^b: Université du Québec en Abitibi Témiscamingue, **département de génie**, 455, boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda (Québec), Canada J9X 5E4

^c: 671 Boulevard Frontenac O, Thetford Mines, (Québec), Canada G6G 1N1

^d: Université du Québec   Chicoutimi, **département des sciences fondamentales**, 555, boulevard de l'Université, Chicoutimi (Québec), Canada G7H 2B1

Rôle de l'étudiant dans cette publication :

Le travail expérimental, le calcul, l'interprétation des résultats et la r daction du papier ont été effectu s par Abdessamad Baatti.

Abstract. An environmentally friendly procedure for the chemical modification of cellulose nanocrystals (CNCs), obtained from pine wood, was developed to manufacture hydrophobic CNCs. In comparison to other methods, this procedure has the particularity of producing a hydrophobic CNC in a single step, without using organic solvents while using MTMS as a precursor. CNCs were successfully dispersed in water, and the NMR technique was used to study the hydrolysis reaction of the MTMS in water before the surface modification of the CNCs. After 24 h of the modification reaction, the spray-drying method was used to produce a dry powder of modified CNCs. The obtained hydrophobic CNCs were characterized by several techniques. FTIR spectroscopy examined the covalent bonds between the MTMS and CNCs. XPS spectroscopy examined the presence of Si atoms of the MTMS on the surface of the CNCs. XRD detected the presence of a crystalline structure of PMSQ on the surface of the CNCs and confirmed the preservation of the CNCs crystal after the modification operation. The morphology study using SEM, AFM, and TEM techniques confirmed the presence of nanostructured PMSQ on the surfaces of modified CNCs. The hydrophobic CNCs showed a significant increase in water contact angle (110°) compared to that of unmodified CNCs (43°). This new way of modifying CNCs can produce hydrophobic CNCs with a good potential of dispersion in non-polar polymers for the formulation of new nanocomposites.

Résumé. Une procédure en solution aqueuse pour la modification chimique des nanocristaux de cellulose (CNC), obtenus à partir du bois de l'épinette, a été utilisée pour la fabrication d'CNC hydrophobes utilisant du méthyltriméthoxysilane (MTMS) comme précurseur. Les CNC hydrophobes produits ont été caractérisés par plusieurs techniques. La spectroscopie FTIR a confirmé les liaisons covalentes entre le MTMS et les CNC, ainsi que la formation de nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane (PMSQ) à la surface de la CNC. La spectroscopie XPS a examiné la présence d'atomes de Si du MTMS à la surface de la CNC. La diffraction des rayons X a détecté la présence d'une structure cristalline de PMSQ à la surface de la CNC et a confirmé la conservation du cristal de la CNC après modification. La morphologie des CNC modifiés et non modifiés a été étudiée par AFM et SEM. Les CNC hydrophobes présentent une augmentation significative de l'angle de contact (110°) par rapport à celle des CNC non modifiés (43°). Cette nouvelle façon de modifier la CNC peut produire des CNC hydrophobes avec un potentiel de dispersion dans des polymères non polaires pour produire de nouveaux nanocomposites.

5.1 INTRODUCTION

The use of cellulose nanocrystals (CNCs) as nanosized reinforcements has been in high demand for the past decade, from fluids with specific rheological properties to polymer-based nanocomposites. The reinforcement of composite materials, thickening agents, adsorbents, rheology modifiers, and paper have particularly been of interest. Many features exhibited by CNCs have contributed to their effectiveness as reinforcements. They include amongst others their abundant, renewable and biodegradable nature, as well as their high aspect ratio, crystallinity, strengths, Young's modulus and their ability to form continuous networks even at relatively low filler contents [158]. These significant properties are due to the strong intra and intermolecular hydrogen bonds in the CNCs crystal. However, the use of CNCs as nanofiller in the manufacturing of commercial nanocomposites has not yet been obtained. This explains the significant interest that researchers have shown in recent years in the use of CNCs as nanofillers for the development of functional nanocomposites. The first use of CNCs as fillers for a polymer matrix was reported by Favier et al. [47]. The discussion concerning the possibilities related to CNCs usage in the manufacture of nanocomposites has been regarded through their extensive use as model fillers for different types of polymeric matrices [159-161]. The surfaces of CNCs carry many hydroxyl groups, responsible for their observed hydrophilic characteristics and a drawback in their use as nanofillers for nanocomposites manufacturing. CNCs cannot be dispersed in non-polar solvents, as well as hydrophobic monomers and polymers due to the incompatibility between their hydrophilic surfaces and those hydrophobic environments. Moreover, the water absorption tendency for CNCs is undesirable for most composite applications. Most of these drawbacks and disadvantages can be resolved by chemical functionalization, since they are related to the chemical nature of CNCs' surface. Many chemical modifications by either covalent [162-168] or non-covalent [169-171] approaches were developed to allow CNCs to generate functional nanocrystalline cellulose particles. This was done with the purpose of avoiding the aggregation of CNCs and improving their dispersion and compatibility with a nonpolar polymer matrix. However, covalent approaches require, in many cases, the use of organic solvents as reaction media; Although the amount of surfactant needed to cover CNCs in non-covalent approaches is generally high, many authors like Bondeson et al.[172]

have reported that more than 5 % by weight of cationic surfactant is needed to modify cellulose nanocrystals in order to improve the mechanical properties of nanocomposites filled with CNCs. However, there is a high possibility of surfactant desorption with non-covalent interactions which could also undermine the properties of resulting composites [172, 173].

It is therefore, technically challenging to obtain hydrophobic surfaces with a single coating method. Coating surfaces with covalently attached organosilanes is common. This field of study could benefit from the development capacity of nanostructures through surfaces hydrophobization. In fact, Baatti et al.,[6], have recently developed a process for the synthesis of nanostructured particles, with 15 nm diameter from methyltrimethoxysilane (MTM) based on the sol-gel process. Thus, MTM was hydrolyzed to form silanol groups, which condensed to form 3-dimensional units whose structure further grew into nanoparticles of polymethylsilsesquioxane (PMSQ). PMSQ is a ladder structure in which two chains of Si–O–Si are connected by oxane bridges [6]. Due to this structure, PMSQ have a high thermal stability with a decomposition temperature of 380 °C. In PMSQ, the substituent on the silicon atom is the methyl group, which provides PMSQ with a hydrophobic surface (apparent contact angle of 148°). Based on this result, MTMS was applied to modify the CNCs' surfaces. The objective is to create covalent bonds between the silanol and hydroxyl groups of the CNCs and then allow the chemical reaction to develop until a layer of PMSQ nanoparticles is formed by self-assembly on the surface of the substrate. Due to several functional lateral chains of trialkoxysilane, its use as a modification agent for natural fibers is widely studied [174-176]. However, the development of nanostructured particles on the surface of nanofibers, such as CNCs, has not been sufficiently investigated.

In this study, an environmentally friendly procedure in aqueous suspension was developed for the surface modification of CNC via polycondensation of MTMS as a reagent to obtain a PMSQ coated CNC. The CNC used in this study, is a sulfuric acid hydrolysis product of pine wood used by Celluforce company. The modified CNC have been thoroughly characterized with various techniques. First, the chemical hydrolysis of MTMS in aqueous solution is studied by resonance magnetic nuclear ^{29}Si liquid (NMR ^{29}Si). The PMSQ in the CNC surface were identified by Fourier

infrared spectroscopy (FTIR), X-ray spectroscopy (XPS) analysis, and by X-ray diffraction analysis (XRD). The microscopic effect of PMSQ coating on the morphology of CNC was investigated by using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Hydrophobic character of the modified CNC and its thermal stability were investigated by contact angle measurement and thermogravimetric analysis (TGA) respectively.

5.2 EXPERIMENTAL SECTION

5.2.1 Materials

Cellulose nanocrystal (CNC) powder with a length and average diameter of 150 and 5 nm respectively was prepared through sulfuric acid hydrolysis of bleached Kraft softwood from CelluForce (Canada). CNCs were used without any prior treatment. Methyltrimethoxysilane (MTMS) with 98 % purity was obtained from Sigma Aldrich. All other reagents or solvents were obtained from Sigma Aldrich and were used as received.

5.2.2 Preparation of PMSQ coated CNC

The CNCs' surface modification by MTMS was conducted as follows: CNCs were homogenized in a 1wt % acidic suspension using an Ultra-Turrax system at 20 000 rpm for 3 × 30 s and then sonicated (Sonics vibra-cell 130-W ultrasonic processor, 6 mm probe, 60 % amplitude) at 2000 J/g of CNCs. The CNC dispersion parameters are optimized according to the DLS and APS studies as showed in characterization section. The silane solutions were prepared through the hydrolysis of MTMS at 1 and 3 wt% in acidic aqueous solutions. The pH of the CNCs suspension and the silane solutions were adjusted to 3 using a 0,5 M HCl solution (Corning Pinnacle M540 pH meter with an Accumet combination pH electrode). The CNCs suspension was added progressively to the MTMS solution after 20 min of MTMS hydrolysis reaction. The mixture was homogenized with an Ultra-Turrax system at 20 000 rpm for 3 × 30 s. The resulting mixture was then stirred at 250 rpm at 23 °C for 4 h with a magnetic stirrer and heated into a reactor at 70 °C for 20 h. After cooling the reactor, the modified CNCs suspension was pumped into the rotary atomizer of a spray dryer (V

versatile P6.3, Niro Atomizer) at a rate of 10 L/h. Both the inlet and outlet temperatures were chosen appropriately. A fine white powder of spray-dried modified CNCs was obtained. Finally, the modified material was subsequently washed with deionized water in order to remove all of the non-bonded water-soluble chemicals and any excess acid. The modified material was then filtered and dried at 105 °C for 4 h. The modified CNCs samples were named CNC-1 % and CNC-3 % corresponding with respectively CNCs modified by 1 and 3 wt % of MTMS.

5.2.3 Characterizations

The dynamic light scattering (DLS) was applied to study the effects of the pH and the sonication treatment on both the average size (Z_{ave}) and polydispersity index of the CNCs suspensions. The CNCs aqueous suspensions (0,1–1 wt%) were first homogenized with an Ultra-Turrax system at 20 000 rpm for 3 × 30 s. The CNCs' pHs suspensions were adjusted to of 3 and 5 using an HCl aqueous solution (0,5 M). In some cases, the resulting mixture was sonicated (Sonics vibra-cell 130-W ultrasonic processor, 6 mm probe, 60 % amplitude), with the CNCs energy input of 2000 J/. The Z_{ave} and the polydispersity index were determined by DLS using laser Doppler velocimetry on a Malvern Zetasizer (Nano series, Malvern Instruments, UK). All the measurements were performed in triplicate at 25 °C. The acoustic particle size (APS) was used to study the size distribution of modified CNCs samples. At the end of the CNC modification reaction, CNC-1 % and CNC-3 % solutions were placed in the APS apparatus after cooling without dilution. The results were compared to the unmodified CNC suspension at 1 wt%. The measurements were carried out using an APS-100 of Matec Applied Science.

The kinetic hydrolysis reaction of MTMS was studied by liquid state ^{29}Si nuclear magnetic resonance (^{29}Si NMR). The effect of MTMS concentration on the silicon NMR's signal was first performed. The sample containing 1 and 3 wt % of MTMS in N, N-Dimethylacetamide (DMAc) were prepared prior to analysis. A DMAc solvent was used to prevent the hydrolysis of trimethoxy groups of MTMS in the presence of water. The hydrolysis of MTMS was carried out in deionized water at a concentration of 3 wt% and a pH of 3 using a 0,5 M HCl solution. Chromium acetylacetonate

(Cr(acac)₃) was further added for a final concentration of 1 wt% in order to reduce the ²⁹Si NMR spin-lattice relaxation times. All ²⁹Si NMR spectra were recorded on an Agilent 500 MHz DD2 system (Agilent NMR System, Santa Clara, USA) with one NMR probe at 25 °C. Silicon spectra were recorded at 99,3 MHz with one pulse sequence with proton decoupling. A total of 750 scans and a recycle delay of 2 s, for a total acquisition time of 20 min, were used for recording each spectrum. A required number of spectra was recorded over a 24 h period to monitor the reaction.

The infrared spectra of samples were obtained using an infrared Fourier transform (FTIR) spectrometer (Perkin Elmer spectrum 100), especially the attenuated total reflection method (ATR-FTIR) at 2 cm⁻¹ of resolution and 8 scans. An ATR accessory equipped with a single reflection crystal diamond fixed on Zinc-Selenide (ZnSe) plate was used for specimen analysis.

The crystallinity index of CNCs was measured by X-ray diffraction analysis in order to investigate the effect of surface treatment on the crystalline properties. The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Siemens D5000 diffractometer (radiation K α = 1,540 59 of Cu) in the range of $2\theta = 2-40^\circ$ for samples using a fixed time mode with a 0,02° step interval.

An analysis based on the x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on the samples to detect its elements apart from hydrogen and helium. A Kratos Axis Ultra spectrometer was used to probe the sample's surface to a depth of 5 mm using a monochromatic Al K(alpha) source (15mA, 14kV), for an average detection found between 0,1 and 0,5 %. The spectrophotometer was calibrated such that 1,34 10⁻¹⁷ J (83.95 eV) binding energy (BE) corresponded to Au 4f7/2 line of metallic gold while its dispersion was adjusted such that 1,5 10⁻¹⁶ J (932,6 eV) BE corresponded to Cu 2p3/2 line of metallic copper. The Kratos charge out with an analysis area of 800 μ m x 700 μ m and the pass energy of 2,56 10⁻¹⁷ J (160 eV). High resolution analyses were carried out with an analysis area of 800 x 700 μ m and a pass energy of 3,2 10⁻¹⁸ J (20 eV). The take-off angle was 45° in relation to the sample surface. At least 3 different spots were analyzed on each sample. The spectra have been corrected to the main line of the carbon 1s spectrum (adventitious carbon) set to 4,56 10⁻¹⁷ J (285 eV). The spectra were analyzed using a CasaXPS software (version 2.1.9).

The scanning electron microscopy (SEM) was applied for an analysis of the samples' images with a S-47000 FEG-SEM microscope from Hitachi using a 2 kV accelerating voltage. All the samples were palladium-coated prior to the SEM observation.

Atomic force microscopy (AFM) measurements were carried out with a Nanoscope III device (Digital Instrument), in an ambient air environment of 20°C and 40 % relative humidity (RH). Si₃N₄ triangular cantilevers with a stiffness of 0,58 Nm⁻¹ were selected for these tests. The substrate was cleaned before sample deposition using a solution of 70 % H₂SO₄ and 30 % H₂O₂ (by volume). Poly-L-Lysine was used for coating the substrate surface to reverse its charge and enhance the samples' adsorption. Two dilutions of respectively 10⁻³ wt % of CNCs in deionized water and CNC-1 % in Tetrahydrofuran (THF) were prepared using an Ultra-Turrax system at 20 000 rpm. A 10-μL drop of each suspension was allowed to stand on the mica substrate. Furthermore, the substrates were rinsed off with either deionized water or THF before drying. The silicon wafer was attached to an AFM specimen disk and analyzed.

Transmission electron microscope (TEM) analysis was performed using a JEOL 2100 -F MEF field emission gun, operated at 200 kV. The samples were dispersed in methanol under sonication for 30 min before TEM analysis.

The water contact angle (CA) measurements were performed at 23 °C by sessile drop method on an OCA15 Plus Data-Physics instrument, equipped with both a high-resolution camera and a software specifically designed to capture and analyze the CA on both small and curved surfaces. The measurements were performed by depositing 5 μL drop of ultra-pure water on a smooth pellet sample with an ultra-thin needle of 0,18 mm internal diameter. The apparent contact angle was further computed based on Cassie and Baxter theory [135]. Throughout the experiment, each experiment was repeated five times to minimize the errors and ensure the reproducibility of the results.

The thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a Mettler apparatus TGA/SDTA 851 /LF/1600. The samples were carried by 100 μ L Aluminum crucible pans without lids, and heated at 10 $^{\circ}$ C/min in an air atmosphere between 25 and 600 $^{\circ}$ C.

5.3 RESULTS AND DISCUSSIONS

5.3.1 Hydrolysis study of MTMS

The hydrolysis of MTMS in both water and acid media was performed by liquid state ^{29}Si NMR. Silicon NMR is a powerful tool to investigate the distribution of functional groups in a specific silicon environment. The chemical shift of silicon is determined by the chemical nature of the number of its attached siloxane bridges. According to the slightly different nomenclature given by Glasser and Wilkes, [177], M, D, T, and Q structures form the commonly used notation corresponding to one, two, three, and four Si-O- bridges, respectively. In MTMS, the silicon environments are designated by T^k_i , where i is the number of hydroxyl groups attached to the silicon and k represents the number of siloxane bonds attached to the silicon atom. Figure 5.1 shows the ^{29}Si NMR spectra of MTMS solutions (1 and 3 wt%) in N, N-dimethylacetamide, 298 K, and without the addition of water. In comparison with the MTMS solution at 1 wt%, it can be seen that the MTMS at 3 wt% gives an intense NMR signal at $\delta = -39,6$ ppm. Consequently, 3 wt % of the MTMS solution was used to study the hydrolysis of the MTMS. As a result, it can be accepted that the MTMS have the same hydrolysis profiles at 1 wt %.

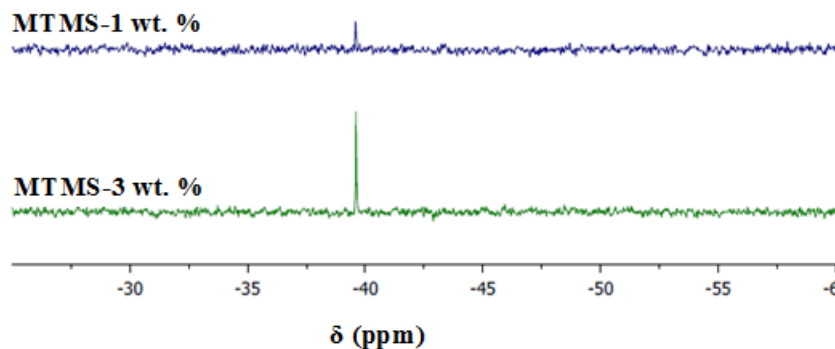


Figure 5.1 : NMR ^{29}Si liquid signal of MTMS as function of weight concentration

The liquid-state ^{29}Si NMR spectra of 3 wt% of MTMS in water with a pH of 3 at 298 K are presented as a function of the reaction time in Figure 5.2. Under these conditions, two distinct peaks were observed during a 24 hours' reaction, corresponding to the uncondensed T^0 and the singly condensed T^2 species. The T^0 and T^2 species respectively showed the chemical shifts of $\delta = -36,4$ ppm and $\delta = -46,3$ ppm [177]. No three - dimensional oligomeric networks of silicon (T^3) were observed during the investigated time frame. Figure 5.3 shows MTMS hydrolysis and gives the chemical structures of the reaction products.

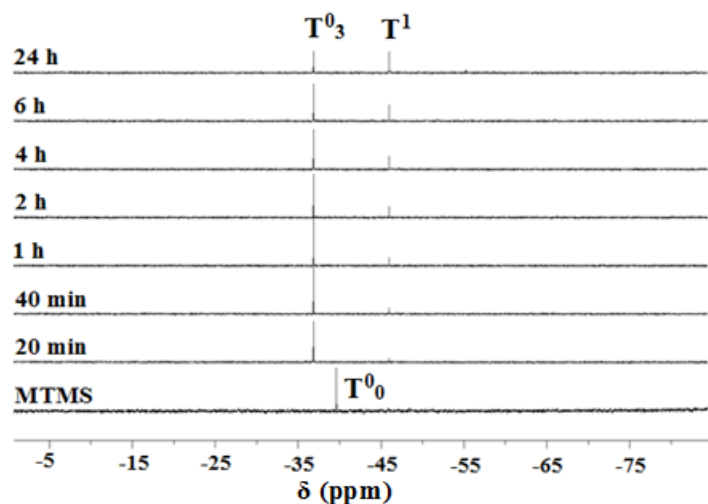


Figure 5.2 : NMR ^{29}Si liquid study of MTMS hydrolysis reaction

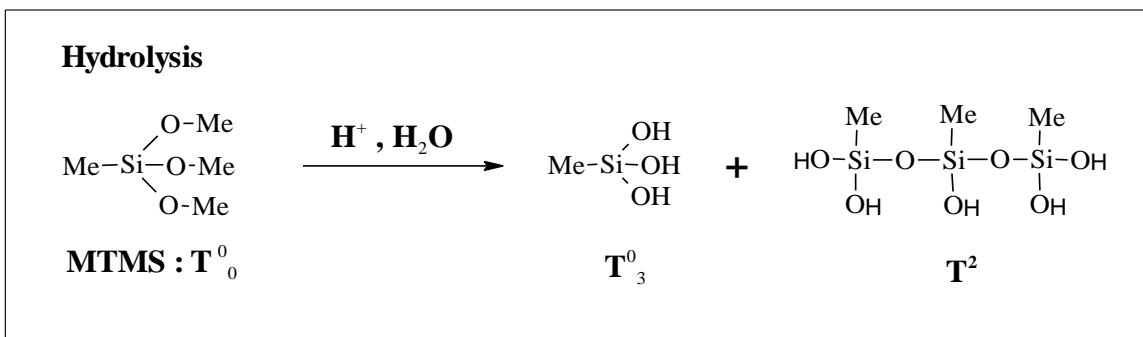


Figure 5.3 : Hydrolysis reaction of MTMS

5.3.2 DLS study of CNC dispersibility

The effect of CNC concentration, pH, and sonication treatment on the water dispersion of the CNCs was studied by DLS. The Z_{ave} particle size values and polydispersity index measured for CNCs suspensions of 0,1, 0,5, and 1 wt % are listed in Table 5.1. The Z_{ave} and polydispersity index given by the Zetasizer indicate, respectively, the mean diameter of particles and the broadness of the CNCs' particle size distribution. As shown in Table 5.1, at a pH of 5, the CNCs tend to aggregate regardless of the concentration. Sonication does not have a significant effect on the measured particle size of the CNCs suspensions. The sonication value of 2000 J/g was applied according to the results of Beck et al. [178], who mentioned that a sonication energy greater than ~ 2000 J/g appears to have only a slight effect on the measured particle size of 1,5 wt % CNC suspension. The CNCs were better dispersed at a pH of 3 in comparison to the observations made at a pH of 5. Sonication reduces both the Z_{ave} and the polydispersity index of the CNCs suspensions. At 1 wt % under sonication, the Z_{ave} of the CNCs particles was decreased from 110 nm at a pH of 5 to 67 nm at a pH of 3. The polydispersity index was also decreased from 0,6 to 0,46.

Table 5.1

Effect of pH, sonication treatment and CNC concentration on the dispersibility of CNC in deionized water

pH	Sonication (J/g CNC)	CNC (Wt.%)	Z_{ave} (nm)	Polydispersity Index
5	0	0,1	98,7 \pm 0,4	0,37
		0,5	90,3 \pm 2,2	0,58
		1	149 \pm 5	0,7
5	2000	0,1	95 \pm 1,6	0,37
		0,5	83 \pm 1	0,3
		1	111 \pm 5	0,69
3	0	0,1	80,3 \pm 0,3	0,23
		0,5	75,2 \pm 0,1	0,4
		1	75,3 \pm 1,3	0,41
3	2000	0,1	104,1 \pm 1	0,25
		0,5	80,8 \pm 3	0,35
		1	65,5 \pm 0,5	0,56

It can be concluded based upon these results, that there were no particle aggregates in 1 wt % of CNCs water suspension at a pH of 3 and under a sonication treatment of 2000 J/g CNCs.

However, the high polydispersity index value of 0,46 under these conditions can be attributed to the broad size distribution of the CNCs particles (Figure 5.4).

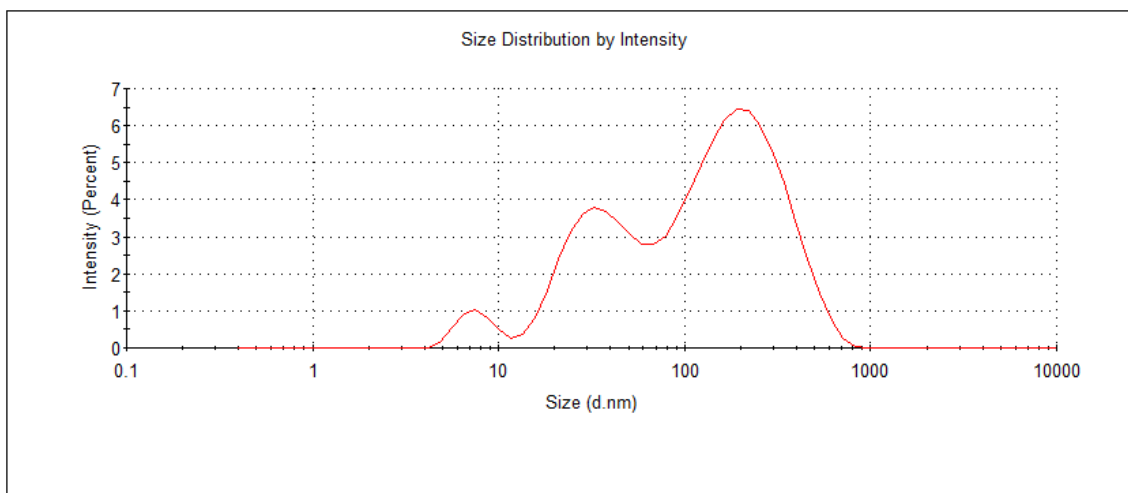


Figure 5.4 : DLS graph of CNC at 1 wt. % in water under the following conditions : pH of 3 and sonication at 2000 J/g of CNC

5.3.3 PMSQ coating CNC

Cellulose nanocrystals are composed of uniform cellulose and present interspaces among the highly-intertwined fibers. Thus, after the immersion of CNCs into the MTMS solution, silanols could be readily impregnated into the cellulose fibers, thus giving rise to a coating. The consideration of CNCs' surface modification for coating can be explained through the following steps: Firstly, the Si–OH groups of the hydrolyzed MTMS were initially assembled on the surface of the cellulose fibers via hydrogen bonding with the -OH groups of cellulose. As the reaction proceeded, water was lost and silanols were covalently bonded with the CNC surface. Secondly, the reaction of the hydrolyzed silanes with the surface's –OH groups ultimately resulted in the condensation of a siloxane polymer that formed PMSQ nanostructures on the surface of the CNCs. Some analytical techniques, such as FTIR (Figure 5.7), X-ray diffraction analysis (Figure 5.8), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Figure 5.9), atomic force microscopy, and transmission electron microscopy were used to identify the presence of the PMSQ coating on the CNCs.

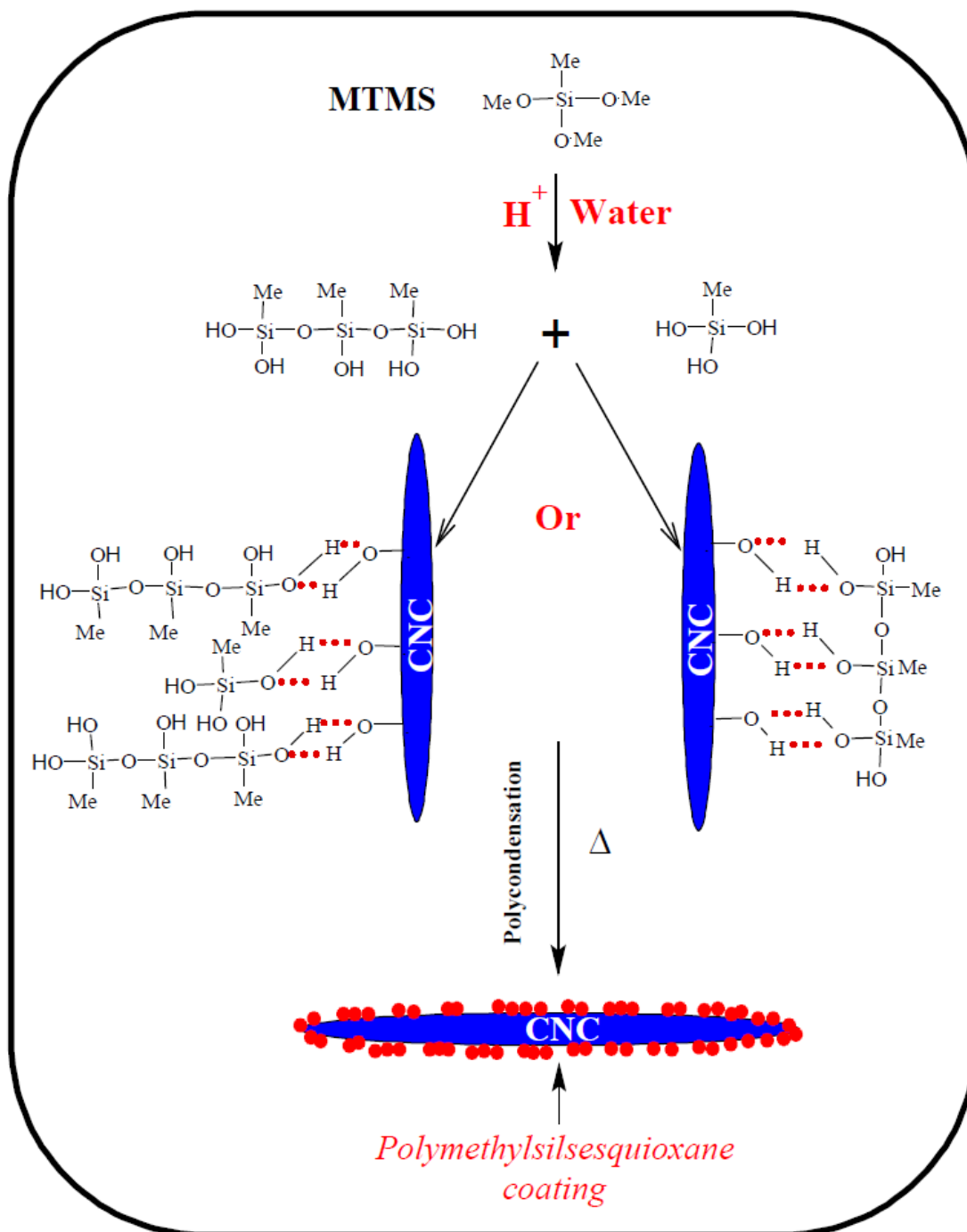


Figure 5.5 : Reactional scheme of Polymethylsilsesquioxane coating of CNC fiber

Figure 5.5 shows the proposed PMSQ nanoparticles formation mechanism on the surface of the CNCs based on the NMR results. APS was used to study the effect of the initial concentration of MTMS on the particle size distribution of the modified CNC solutions (Figure 5.6). In the contrary to

DLS which is a quantitative technique, APS is a qualitative technique. The APS produces particle size distribution data from acoustic attenuation spectroscopy measurements without the need for sample dilution. It also has the advantage of being able to study turbid suspensions [179, 180], such as CNC-1 % and CNC-3 % solutions. As a result, APS can be used to study the size distribution of CNCs before and after chemical modification. In general, by comparison with CNC-3 %, no change was observed in the average particle size distribution of the CNC and the CNC-1 % samples (Figures 5.6A and B). However, the particle size distribution of CNC-3 % (Figure 5.6C) presents two peaks. The first peak appears at ~100 nm, which corresponds to the modified CNCs, and the second peak at 800 nm can either be attributed to an aggregate of the modified CNCs or to some particles of PMSQ resulting from the self-polycondensation of the MTMS reagent.

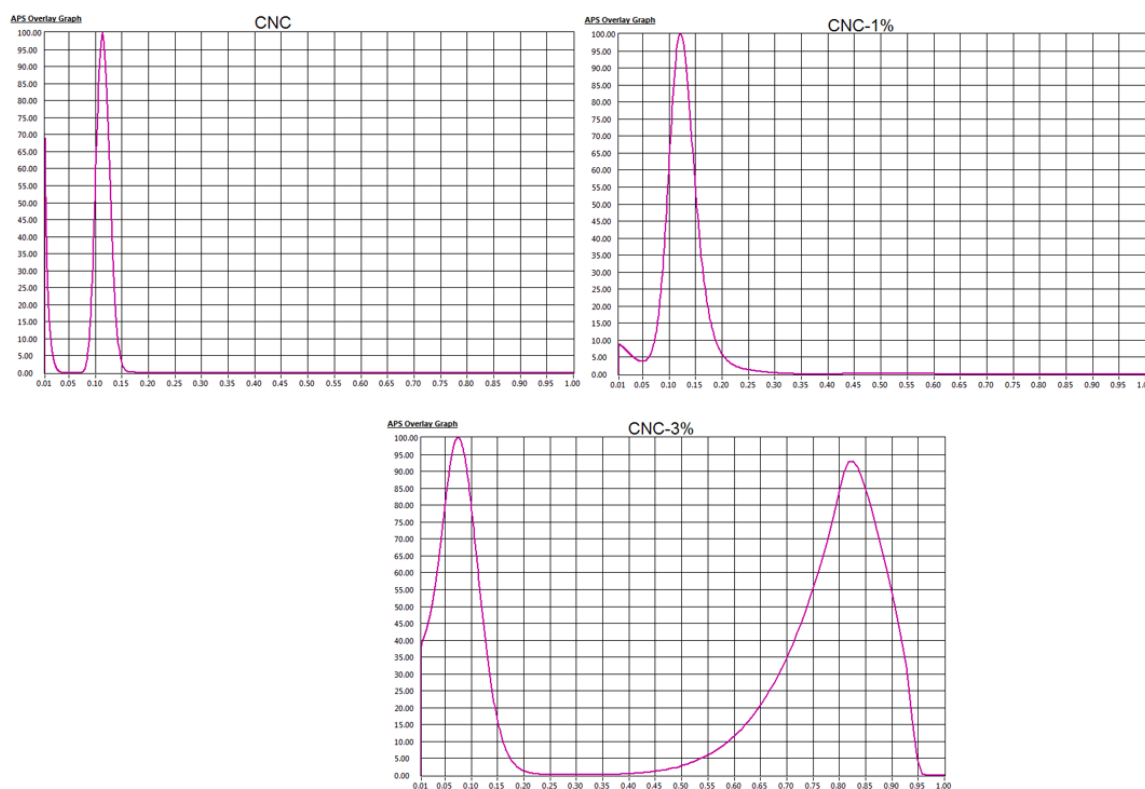
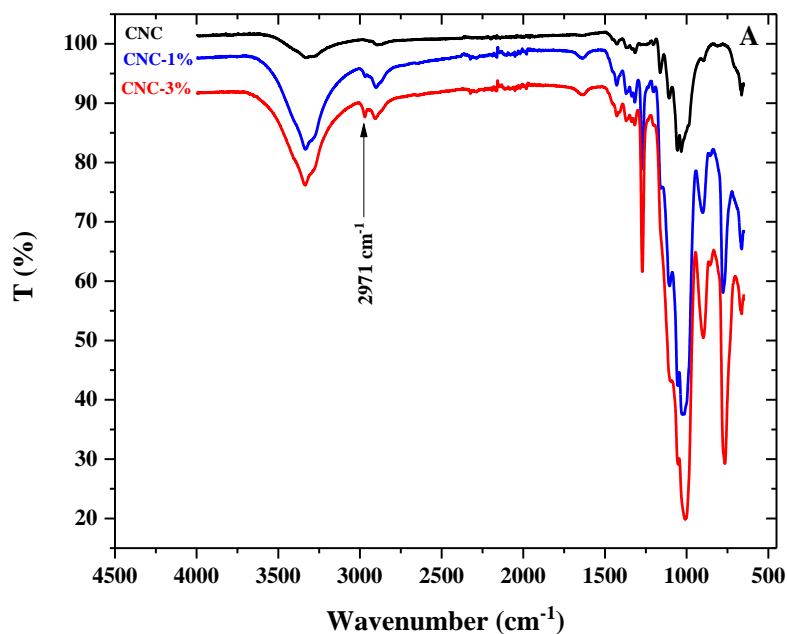


Figure 5.6 : Diameter size distribution of CNC, CNC-1% and CNC-3% samples obtained by APS

5.3.4 FTIR analysis

FTIR spectra of unmodified CNCs, CNC-1 % and CNC-3 %, are shown in Figures 5.7A and B, while Table 5.2 summarizes the characteristic FTIR's absorption bands of the samples and their related assignments. The presence of the PMSQ coating on the CNCs is evidenced from the FTIR spectra by the appearance of six characteristic absorption bands of PMSQ nanostructures [6]. Indeed, the bands at ~ 2971 , 1271 , 1013 , 897 , and 777 cm^{-1} can be attributed, respectively, to the stretching vibrations of CH in $-\text{Si}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$ deformation vibrations in $-\text{Si}-\text{CH}_3$, the asymmetric stretching vibration of Si-O-Si, the symmetric stretching vibration of Si-O-Si and the out-of-plane wagging of methyl groups in Si-CH₃ (897 and 777 cm^{-1}) [6]. The typical absorption bands of C-O cellulose bonds located at 1033 cm^{-1} [181] may be substituted by the intense Si-O-cellulose band observed at 1032 cm^{-1} [182] which confirms the covalent bonding of MTMS on the surface of the CNCs. In addition, it can be seen that the intensity of the characteristic bands of PMSQ nanostructures depends on the initial concentration of MTMS. In the CNC-3 % sample, the peak of Si-O-Si bonds of the siloxane components sufficiently increased in intensity to overlap with those of Si-O-Cellulose.



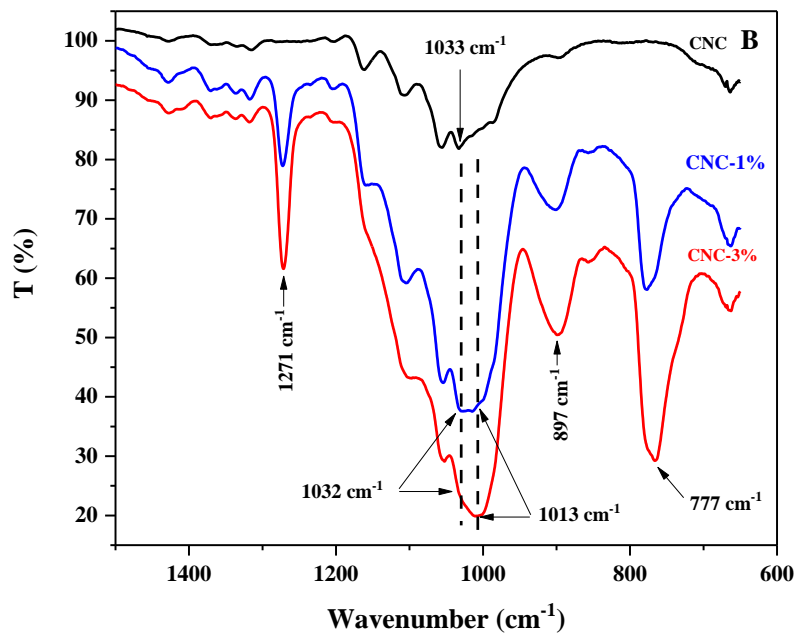


Figure 5.7 : FTIR spectra of CNC and PMSQ coating CNC samples

5.3.5 XPS study

In the XPS spectra of both the CNCs and modified CNCs samples (Figure 5.8), the appearance of two typical peaks with binding energies of 154,7 and 1.6 10^{-17} J (101 eV), corresponding to Si 2s and Si 2p, respectively, indicated the presence of silicon on their surface. The content of such Si was further estimated as 6.96 % in CNC-1 % and 9.88 % in CNC-3 %.

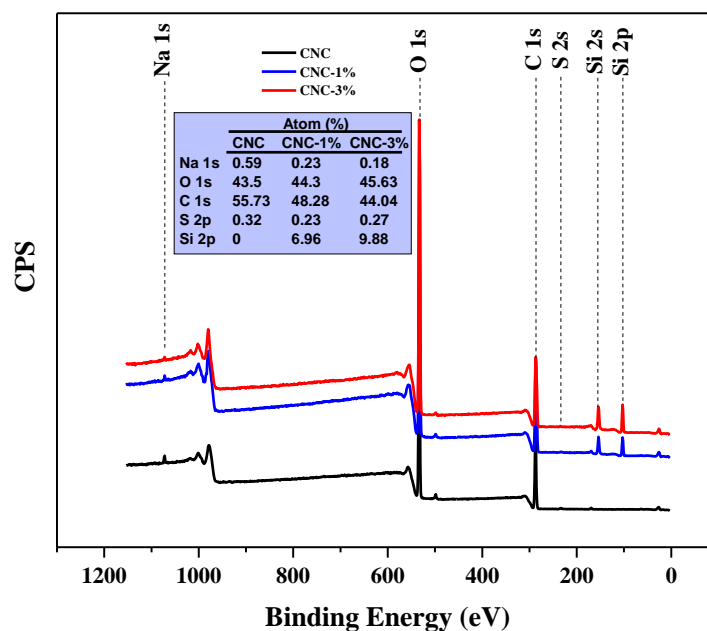


Figure 5.8 : XPS survey spectra of CNC and PMSQ coating CNC samples

5.3.6 XRD analysis

Crystal properties are among the most important physical properties of CNCs, which can reflect the integrity of the original structure and properties of the nanocrystals. XRD is a common technique for the investigation of the crystalline structure of cellulose. The X-ray diffraction patterns for unmodified CNCs and modified CNCs samples are shown in Figure 5.9. The similar patterns of diffraction peaks for modified CNCs samples indicate that the proposed surface modification of the CNCs did not destroy or convert the inherent crystalline structure of the nanocrystals. Indeed, the characteristic diffraction peaks of unmodified CNCs, CNC-1 %, and CNC-3 % samples at 2θ angles $\sim 14.9^\circ$, 16.5° , 20.5° , 22.7° , and 34.5° assigned to the typical reflection planes of cellulose I, $1\bar{1}0$, 110 , 012 , 200 , and 004 , respectively, were preserved [183]. This confirms, as expected, that the CNC structures remain intact during this chemical surface modification process, although the diffraction peaks are less defined, probably due to the formation of the PMSQ coating on the surface of the CNCs. In fact, the XRD analysis of the modified CNCs samples shows a distinct halo that confirms

the existence of a crystal structure other than that of the CNCs. This halo appears at 2θ scale of $8,2^\circ$ and it could be associated with the intermolecular distance between the two chains in PMSQ, namely the width of the polymer. This result concurs with the XRD analysis of the ordered linear siloxane polymer [154].

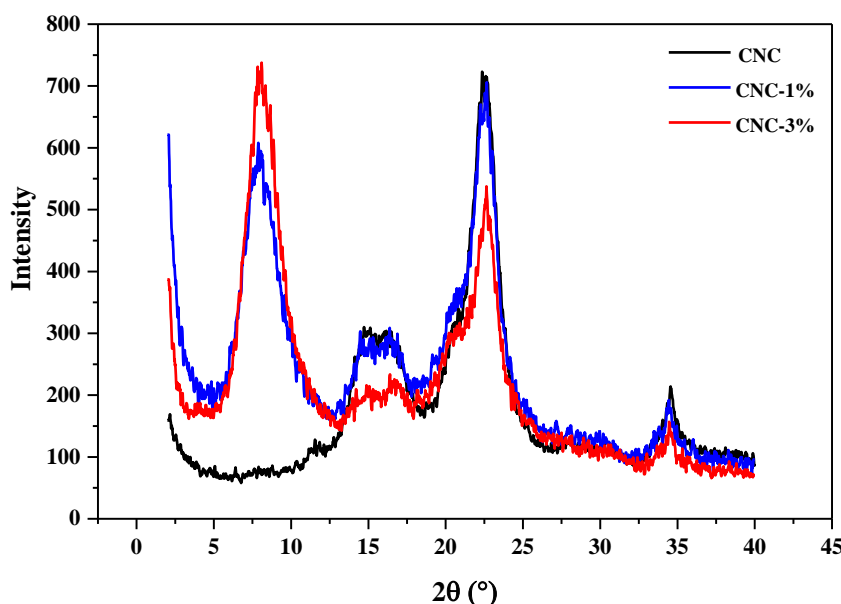


Figure 5.9 : XRD patterns of CNC and PMSQ coating CNC samples

5.3.7 Morphology

High resolution SEM was used to determine the morphology of the obtained surfaces. The coating of PMSQ nanostructures on the CNCs can be observed in samples CNC-1% and CNC-3 % (Figure 5.10). After treatment with MTMS, PMSQ nanostructures clusters appeared on the surface of the CNCs, which can make the fiber surface rough. The SEM micrograph of CNC-3 % shows PMSQ layers on the surface of the CNCs with a length of 70 to 580 nm, which can be attributed to the propagation of the self-polycondensation reaction of the MTMS reagent at 3 wt %. However, this can explain the DLS and XRD results of the CNC-3 % sample shown previously.

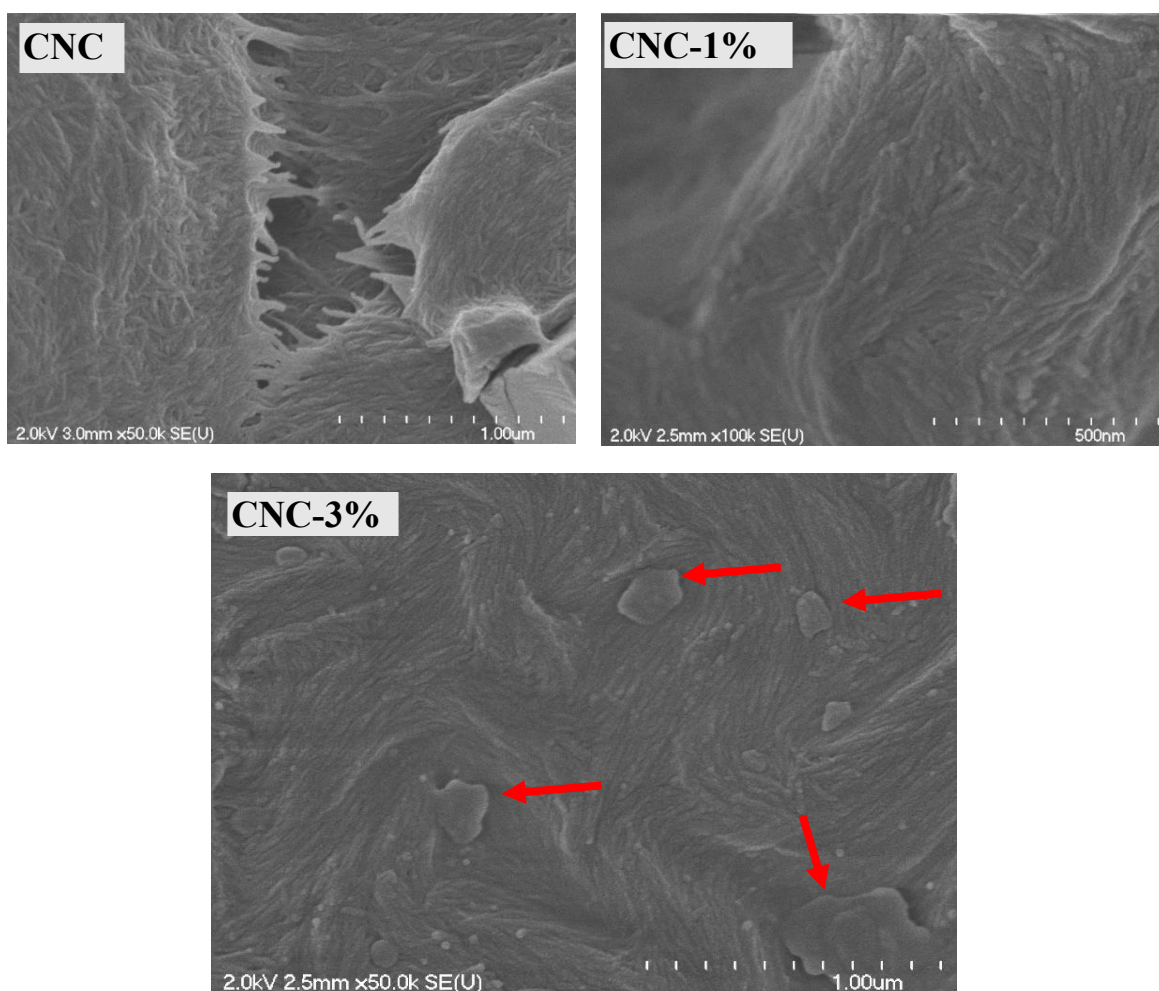


Figure 5.10 : SEM images of CNC and PMSQ coating of CNC samples

AFM was used to characterize the morphology and particle size distributions of CNCs before and after modification by MTMS at 1 wt% (Figures 5.11A and B). The AFM investigations revealed that there was a considerable structural difference between the two samples. The average width size was ~68,6 nm for the CNCs and ~79 nm for the CNC-1 %, corresponding to a coating layer thickness of 5,2 nm. The samples' width obtained from the cross-section analysis of the AFM, is probably an overestimated value since the lateral dimension in AFM measurements is influenced by the well-known tip-convolution effect. However, the AFM width results obtained in this study are for illustration purposes only, in order to demonstrate the presence of the PMSQ coating on the CNCs fibers.

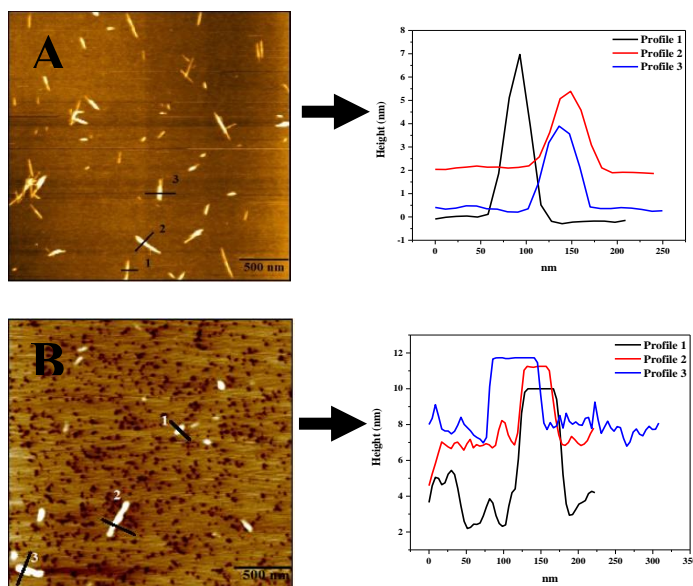


Figure 5.11 : AFM topographic images and cross section analysis of single unmodified CNC (A) and single PMSQ coated CNC samples (CNC-1%) (B)

In addition, an AFM image of the 3D view of the surface structure for the CNC-1 % sample is shown in Figure 5.12. It can be seen that CNC-1% has a smooth surface and a white layer on the surface of the fiber, which can be attributed to the PMSQ coating. This suggests that the PMSQ was successfully coated on the surface of the CNC fiber, thus preventing water from coming into contact with the hydroxyl groups on the fiber surface, thus resulting in hydrophobic CNCs fiber surfaces. This suggestion correlates with the samples' CA measurements.

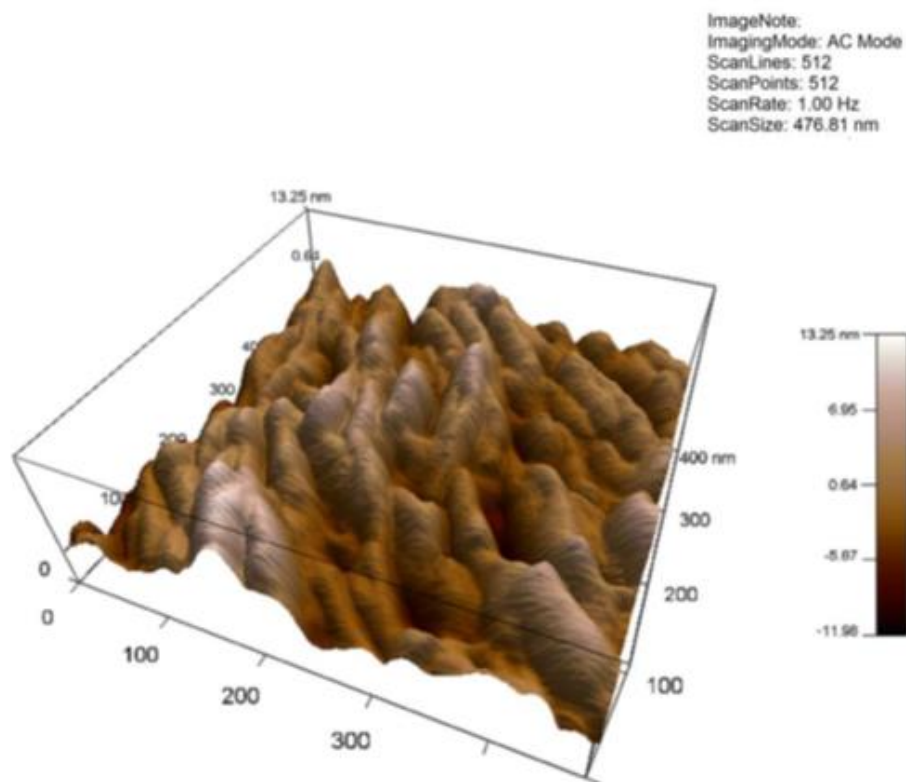


Figure 5.12 : AFM 3D view image of PMSQ coated CNC sample: CNC-1%

TEM was also used to identify the PMSQ nanoparticles on the surface of the CNCs. In this regard, Figure 5.13 shows the TEM images of the CNCs before and after surface modification. Generally, the CNCs are in stick form (Figure 5.13A). After the modification by the MTMS, the CNCs retained their geometric shape (Figure 5.13B). Moreover, the presence of the black dots on the surface of the CNCs as shown in Figure 5.13b probably corresponds to the nanoparticles of the PMSQ.

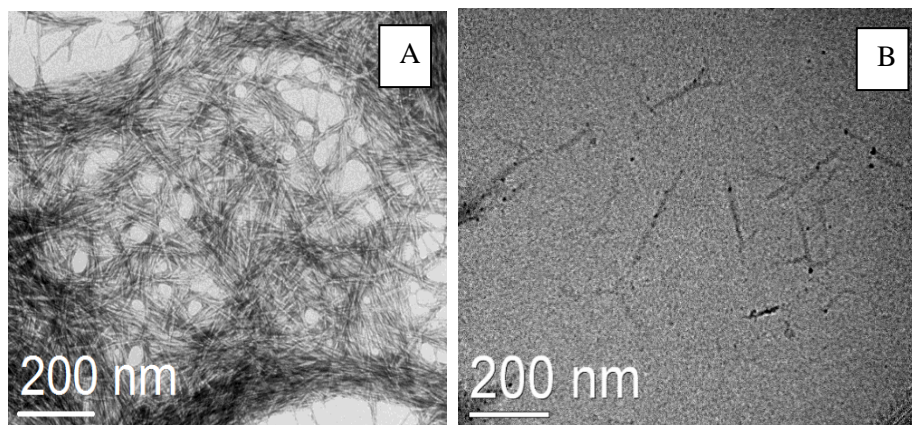


Figure 5.13 : TEM images of CNC (A) and CNC-1% (B)

5.3.8 CA measurement

The influence of the PMSQ coating on the hydrophilic nature of the surface of the CNCs nanoparticles was further investigated by CA measurement, as shown in Figure 5.14. The contact angle value of the water drops for the CNCs samples started at 64° and decreased to 44° in 2 s. After 2 s, the measurement was difficult to perform due to the fast spreading of the water drops on the CNCs surface, which resulted from the swelling property of the cellulose. A clear and significant increase in the contact angle with the water drops is observed for CNC-1 %. It indicates that CNC which was completely hydrophilic becomes hydrophobic upon PMSQ coating with a significant effect on the contact angle. In fact, the initial contact angle of $64^\circ \pm 6^\circ$ is almost half of the observed $110^\circ \pm 1^\circ$ CA of CNCs sample after PMSQ coating. Moreover, the dynamic contact angle of CNC samples decreased with time, whereas it remained remarkably constant for the PMSQ coated CNCs.

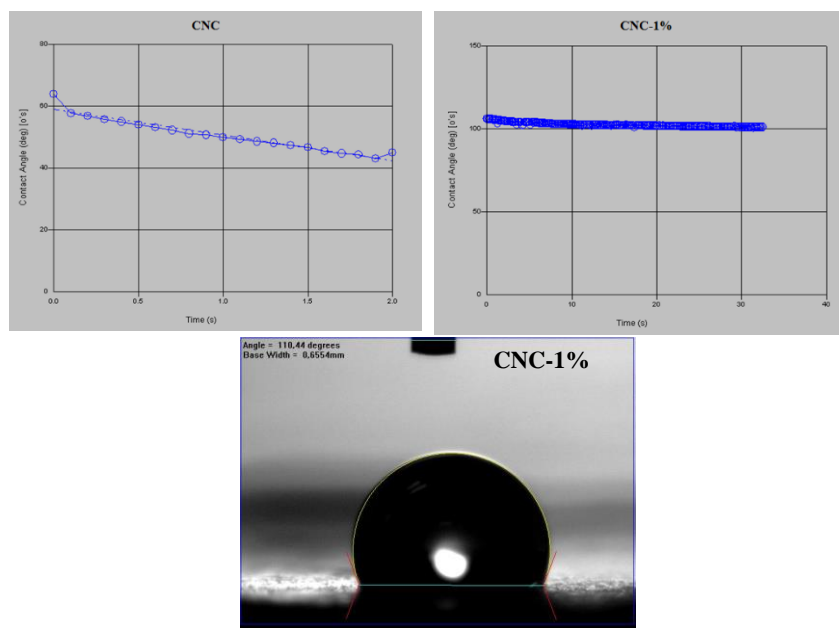


Figure 5.14 : Water contact angle as function of time for CNC and CNC-1% samples

5.3.9 Thermal Degradation

The thermogravimetric curves (TG/DTG) of the CNC and CNC-1 % are shown in Figure 5.15. The differential thermogravimetric curves (DTG) were used to show the samples' decomposition temperatures for CNC and CNC-1 %. The thermal stability as well as the TGA profile of the PMSQ coated CNCs were, in general, very similar to those of unmodified CNCs as illustrated in Figure 5.15A. The thermal decomposition of CNCs consists of a series of reactions (Figure 5.15B). The peak temperatures in the DTG curves correspond to the temperatures at which the rate of decomposition reaches the maximum value. The first step of weight loss, from 23 °C to 110 °C, is related to the evaporation of residual absorbed water. The second step in the range of 280–330 °C corresponds to the decomposition of cellulose polymer, while the decomposition observed at 350–450°C is attributed to the destruction of the crystal network of CNCs [184]. The DTG curve of CNC-1 % indicated an increase in fiber hydrophobicity after PMSQ coating as shown by the absence of the typical moisture loss. In addition, the TGA profile also indicated that the hydrophobic CNC-1 % contained ~20 wt% of PMSQ nanostructures in the CNC-1 % sample.

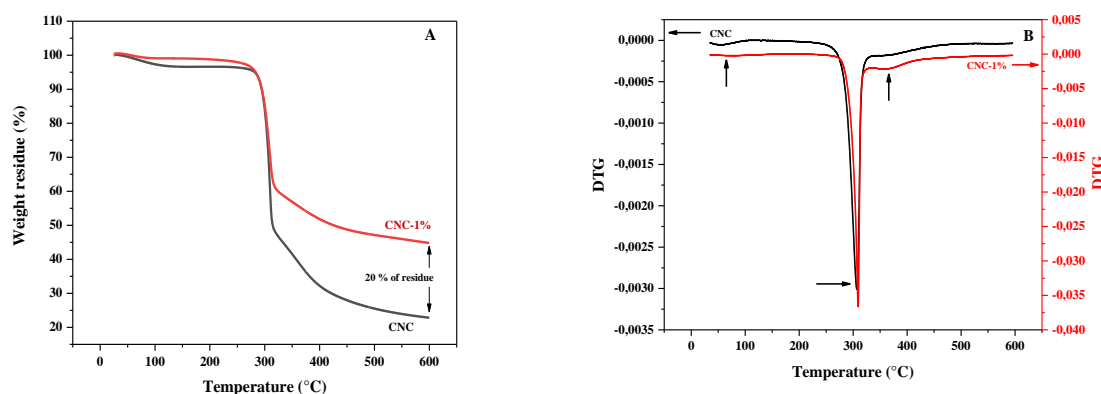


Figure 5.15 : Thermogravimetric curves (A) and DTG curves (B) of CNC and CNC-1% samples

5.4 CONCLUSION

An environmentally friendly chemical modification to manufacture highly hydrophobic cellulose nanocrystals (CNCs) was developed with methyltrimethoxysilane (MTMS) as reagent. The aqueous hydrolysis of MTMS was performed and analyzed using ^{29}Si RMN. The hydrolyzed MTMS silanols species were assigned. These assignments led to these species' structure determination prior to their reaction with the CNCs. The dispersion of the CNCs in water was studied by DLS. At 1 wt% of CNCs in water, a nanoscale dispersion was obtained. The silanols were assembled on the cellulose molecule surface via hydrogen bonding, and the hydrophobic coating was formed by a subsequent polycondensation reaction under heat treatment. This reaction resulted in the covalent attachment of a polymethylsilsesquioxane (PMSQ) nanostructure to the surface of the CNCs. This coating was confirmed by several measurement techniques. It is shown that the crystalline structure of the CNCs remained intact, and the contact angle measurements revealed that the hydrophilic characteristic of the CNCs can be significantly decreased after the PMSQ coating. However, the use of CNCs in the reinforcement of hydrophobic polymer matrices is limited because of their surface incompatibility. Furthermore, the manufacture of nanocomposites by melt processing of polyolefins filled with nanocrystalline cellulose is difficult because of the low thermal stability of the CNCs with respect to the polyolefins' high processing temperatures. However, the proposed mechanism for the

chemical modification of CNCs can contribute to the manufacture of hydrophobic and thermally stable CNCs that can be combined with non-polar polymers in the manufacture of to new nanocomposites.

CHAPITRE 6

DMA ANALYSIS, THERMAL STUDY AND MORPHOLOGY OF POLYMETHYLSILSESQUIOXANE NANOPARTICLES REINFORCED HDPE NANOCOMPOSITE

Abdessamad Baatti^a, Fouad Erchiqui^b, Philippe Bébin^c, François Godard^b, Denis Bussi  res^d The
The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Springer. Facteur d'impact: 2.209, Date de
soumission le 2 janvier 2019. IN PRESS

^a: Universit   du Qu  bec    Chicoutimi, **d  partement des sciences appliqu  es**, 555, boulevard
de l'Universit  , Chicoutimi (Qu  bec), Canada G7H 2B1

^b: Universit   du Qu  bec en Abitibi T  miscamingue, **d  partement de g  nie**, 455, boulevard de
l'Universit  , Rouyn-Noranda (Qu  bec), Canada J9X 5E4

^c: 671 Boulevard Frontenac O, Thetford Mines, (Qu  bec), Canada G6G 1N1

^d: Universit   du Qu  bec    Chicoutimi, **d  partement des sciences fondamentales**, 555,
boulevard de l'Universit  , Chicoutimi (Qu  bec), Canada G7H 2B1

R  le de l'  tudiant dans cette publication :

Le travail exp  rimental, le calcul, l'interpr  tation des r  sultats et la r  daction du papier ont
  t   effectu  s par Abdessamad Baatti.

Abstract: High density polyethylene (HDPE) nanocomposites were prepared by a melting-compounding process with a Polymethylsilsesquioxane (PMSQ) as nanofiller. In this process, the PMSQ nanoparticles were swollen in an organic solvent using a UltraTurax system and sonication and blended with molten HDPE using a twin-screw extruder. This was followed by solvent removal. Nanocomposites with different PMSQ weight contents from 0 to 1% were prepared. The nanocomposites were characterized with Fourier transformed infrared, transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and by thermal conductivity. The mechanical and thermomechanical properties of the materials were studied. The HDPE-PMSQ nanocomposites presented a remarkable increase in the elastic modulus (E') compared to the neat HDPE. The obtained mechanical and thermomechanical properties of HDPE-PMSQ nanocomposites were found to be related to the barrier effect of the PMSQ nanoparticles.

Résumé. Des nanocomposites à base de polyéthylène haute densité (HDPE) et chargés de nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane (PMSQ) ont été préparés par extrusion. Dans ce processus, les nanoparticules de PMSQ ont été dispersées dans un solvant organique en utilisant un système UltraTurax et par sonication, puis mélangées avec du HDPE fondu en utilisant une extrudeuse à double vis. Le solvant a été évacué lors du mélange. Des nanocomposites avec différentes teneurs en PMSQ, de 0,5 à 1%, ont été préparés. Les nanocomposites ont été caractérisés par infrarouge à transformée de Fourier, microscopie électronique à transmission, calorimétrie différentielle à balayage, microscopie électronique à balayage et par mesure de la conductivité thermique. Les propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux ont été étudiées. Les nanocomposites HDPE-PMSQ ont présenté une augmentation remarquable du module d'élasticité (E') par rapport au HDPE pur. Les propriétés mécaniques et thermomécaniques obtenues des nanocomposites HDPE-PMSQ se sont révélées être liées à l'effet barrière des nanoparticules de PMSQ.

6.1 INTRODUCTION

A nanocomposite may be defined as a polymer filled with particles, at least one of whose dimensions is in the nanometer range. These nanoparticles have been found to improve the stiffness, strength and thermal properties of polymers significantly at very low concentration compared to conventional fillers. This has opened up possibilities for producing high-performance composites. Most often, clays [185], carbon nanotubes [186], and nanosilica [187] have been the preferred fillers. However, a new class of hydrophobic nanofiller, polymethylsilsesquioxane (PMSQ) nanoparticles, has been synthesized recently [6] and it can be emerging the area of nanostructured materials.

Essentially, the PMSQ is a macromolecule, with a methyl groups in its surface, belonging to the class of double-chain polymers. Because of this structure, and compared with single-chain polymers, PMSQ polymer have a much higher resistance to thermal and chemical degradation as well as excellent mechanical strength [28, 29]. The PMSQ has been widely developed for application as industrial raw materials such as resins, oils and rubbers [189]. Baatti et al. [188], have successfully manufactured a ladder structure of PMSQ nanoparticles with a size of 15 to 20 nm, a hydrophobic surface and a good thermal stability. The PMSQ nanoparticles have a high surface area (397,21 m²/g) and can be considered as physically large with respect to polymer chain dimensions. This may lead to good interaction with polymer matrices. The PMSQ nanoparticles can serve as nanofiller in the field of nanocomposites based on thermoplastics. These nanomaterials are considered as hybrid materials: organic / inorganic. The inorganic silicon-oxygen network in PMSQ stabilizes the materials and their superficial organic groups are compatible with thermoplastic matrices. Therefore, a fine morphology can be generated. Indeed, the addition of the organic / inorganic hybrid components in the thermoplastic polymers can modify the mechanical, thermal, electrical and optical properties of the start polymer.

Because of their wide variety of functional groups on their surface, polyoligosilsesquioxanes (POSS) are the most studied type of silsesquioxane in the nanocomposite field [19]. In contrast to POSS, the use of polysilsesquioxanes with scale structures as nanofillers in thermoplastic polymers is relatively little studied.

Many techniques can be used to make various types of nanoparticle filled polymers. Indeed, due to its low production costs, the direct melt-compounding of thermoplastic polymers with fillers is the most practical method to synthesis functional nanocomposite. Generally, to obtain an optimal improvement of the properties, the nanoparticles must be uniformly dispersed in the polymer matrix. However, nanoparticles have tendency to aggregate compared to the conventional materials [190], and consequently, the presence of aggregates affect the nanocomposite properties. The shear forces applied during the melt-compounding process, alone does not prevent the agglomeration of the nanofillers. As a solution, non-polar solvents, for hydrophobic nanofiller such as PMSQ, can assist extrusion of thermoplastic and nanofiller blend. Indeed, nanofiller can be previously dispersed in organic solvent, and then, this suspension will be pumped in the extruder to be blended with the polymer.

In this study, cyclohexane was used as an organic solvent to assist the melt compounding of high density polyethylene (HDPE) and PMSQ nanoparticles blends. Cyclohexane organic solvent was used according to its high thermal stability (decomposition temperature of more than 700 °C), for its low evaporation temperature (80 °C), and, in particular, for its high self ignition temperature (280 °C). The mechanical and dynamic mechanical properties of HDPE-PMSQ nanocomposites has been studied and correlated to its morphologies.

6.2 EXPERIMENTAL SECTION

6.2.1 Materials

The following raw materials were used for this work. The HDPE Hival-500354 with a melt flow index of 0.03 g min⁻¹ (ASTM D1505) and a density of 0.954 g cm⁻³ (ASTM D1238), was supplied by IDES Prospector North America. Cyclohexane organic solvent with a purity of 99% was supplied by Sigma Aldrich. The HDPE and cyclohexane were used as received. The ladder structure of the PMSQ nanoparticles was obtained by sol-gel method according to Baatti *et al.* [6] procedure.

6.2.2 Sample preparation

Before any blend, the HDPE was previously dried at 90°C for 4 h in a Conair dryer and the PMSQ nanoparticles were suspended in cyclohexane with one of the following concentration (% per weight): 0.25%, 0.5% and 1% using an Ultra Turax system at 20000 rpm and sonication for 30 min. All blends were prepared by melt mixing using a co-rotating Coperion ZSK25WLE twin-screw extruder with a segmented screw and barrel. The screw length was set at 1040 mm with a screw diameter of 25 mm and a L/D ratio of 41.6. The screw configuration comprised 9 kneading disc blocks for mixing and 27 reverse pumping screw elements. The temperature profile of the extruder from feeding to the die was 80/195/195/200/205/205°C, the rotation speed of the twin-screw was set at 80 rpm, and the throughput was 7 kg h⁻¹. The PMSQ suspension was pumped into the melting zone. A vacuum pump was placed in the compression zone of the extrusion barrel to eliminate cyclohexane gas and humidity. The throughput, screw speed and cyclohexane injection rate were adapted to the experiment in order to produce the following nanocomposites: HDPE-0.25%, HDPE-0.5% and HDPE-1%. All blends were extruded in the form of threads (4 mm diameter), dipped into a cold-water bath, dried by compressed air then granulated by a Scheer Bay BT25 Strand Pelletizer granulator. After extrusion, the compounded pellets were dried under the drying conditions described above. Dynamic mechanic analysis specimens were then molded according to ASTM Standard D570 using an Arburg Allrounder 370A66 injection press.

6.2.3 Characterizations

The infrared spectrums of PMSQ nanoparticles, HDPE and its nanocomposites were obtained by a Fourier transform infrared spectrometer (Perkin Elmer, Spectrum 100) using the attenuated total reflection method (ATR-FTIR) at 2 cm⁻¹ of resolution and 8 scans. The analysis was performed directly on the sample at room temperature.

Specimens of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites (35x12.6x0.2 mm) were subjected to dynamic mechanical analysis using DMA Q800 V20.24 Build 43. The measurements were taken in a dual cantilever mode of deformation. The corresponding viscoelastic properties were

determined as a function of temperature, from -140 to 100°C, with a heating rate of 5°C min⁻¹, under a nitrogen flow (50.0 ml min⁻¹), at a fixed frequency of 1 Hz and with a dynamic strain of 0.03%. The storage modulus (E'), loss modulus (E'') and loss tangent ($\tan \delta$) of HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites were investigated as a function of temperature and the PMSQ nanoparticle contents.

Measurements were performed on a Mettler Toledo 822 e calibrated with indium (In), flushed with a nitrogen flow (50 ml min⁻¹) and operated in sub-ambient temperature mode with an Intra-cooler Haake model EK90/MT. The experiments were run on 40- μ l aluminum crucibles with perforated aluminum lids. Granules obtained from extrusion were scanned from 25°C to 210°C at a heating rate of 10°C min⁻¹ and kept at this temperature for 5 min to eliminate any residual stresses in the samples that might accumulate during their thermal history. After heating, the samples were cooled to 25 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. The relative crystallinity was determined using the melting enthalpy of HDPE with 100% crystallinity as 293 J g⁻¹ [191]. All samples were scanned at least three times.

The thermal conductivity of the HDPE-PMSQ nanocomposites was performed on a DTC 300 of TA Instrument. The measurement has been carried out according to standard ASTM E1530 and the thermal conductivity values were obtained for the following temperatures: 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 and 95 °C.

The tensile properties of neat HDPE and nanocomposite samples were measured using a Zwick Roell Z030 series tensile testing machine. Dumbbell-shaped ASTM standard samples (Type IV for D638) were used for tensile testing. Tensile tests were performed in a uni-axial tension mode at room temperature and at a crosshead speed of 100 mm min⁻¹. Five samples were tested for each composition, and the average value is reported.

The samples were immersed in liquid nitrogen and fractured cryogenically. Fracture surfaces were coated with palladium to prevent electronic charging at the surface. The morphology of neat HDPE and its nanocomposites was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). These were

examined in a JEOL JSM-840 operated at 20 kV, using secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) signals to form images.

6.3 RESULTS AND DISCUSSION

6.3.1 FTIR analysis

The IR spectra of neat HDPE and its nanocomposites show six characteristic bands (Figure 6.1). The vibration bands observed at 717 and 730 cm^{-1} are due to the CH_2 rocking vibration of PE. The bands at 1462 and 1472 cm^{-1} are attributed to elongation of the C-H in the CH_2 group. The vibration bands at 2915 cm^{-1} and 2848 cm^{-1} are related to the asymmetric and symmetric stretching vibration of CH_2 respectively [192]. The characteristic bands of PMSQ nanoparticles, located between 900 and 1400 cm^{-1} (Figure 6.2), have been masked in Figure 6.1 due to their low contents subsequently causing low absorbance. The band at 1271 cm^{-1} is characteristic of the stretching vibration of Si- CH_3 . The asymmetric stretching vibration of Si-O-Si is located at 1115 cm^{-1} . The band at 1021 cm^{-1} is characteristic of the symmetric stretching vibration of Si-O-Si [150]. It can be seen between 900 and 1400 cm^{-1} that the absorbance of characteristic bands of PMSQ nanoparticles in nanocomposites progresses as a function of their weight contents. A similar pattern is observed for the Si-O-Si groups. However, a clear variation of the vibration frequency of Si-O-Si groups was noted. The symmetric and asymmetric stretching vibration of Si-O-Si located respectively at 1115 cm^{-1} and 1021 cm^{-1} in the PMSQ IR spectrum changed to 1127 cm^{-1} and 1031 cm^{-1} . This change can be attributed to the change in the silicon atom environment owing to the hydrophobic character of the PMSQ nanoparticles which interact with the polymeric matrix.

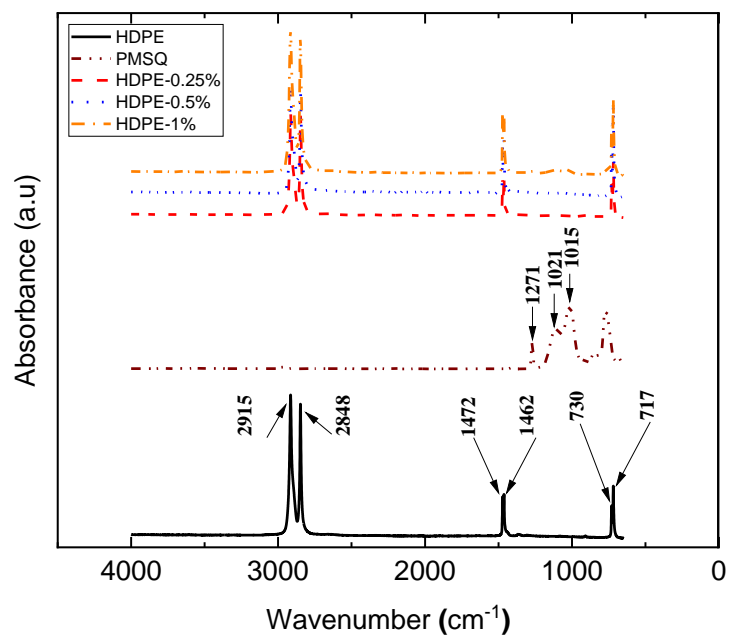


Figure 6.1 : FTIR-ATR spectra of neat HDPE, PMSQ nanoparticles, and HDPE-PMSQ nanocomposites

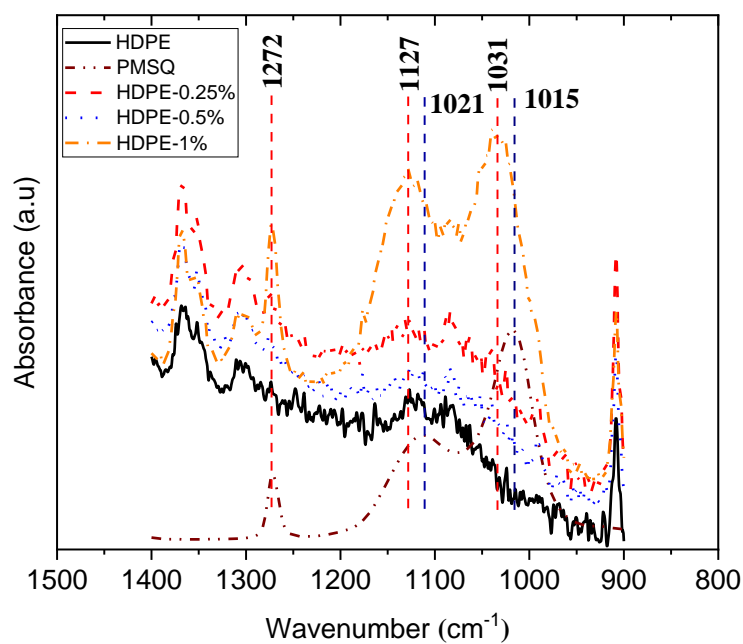


Figure 6.2 : IR spectra of samples in the characteristically region of PMSQ nanoparticles

6.3.2 DMA properties of HDPE-PMSQ nanocomposites

The nature of the changes in the mechanical behavior of elasticity is determined by both intermolecular and intramolecular interactions which have a significant influence on the glass transition temperature (T_g) of the amorphous part and the transition temperature of the crystalline part in a semi-crystalline polymer [193]. Dynamic mechanical analysis (DMA) helps to study these transitions and can measure T_g of polymers. The effects of temperature on the storage modulus (E'), loss modulus (E'') and $\tan \delta$ of the HDPE at a frequency of 1 Hz and with a dynamic strain of 0.03% are given in Figure 6.3. During the α transition (T_α), the E' modulus starts to decrease rapidly with the increase in temperature. E' has decreased from 4.38 GPa in the glassy region to 2.5 GPa in the rubbery region. This transition takes place between -139 and -73°C . During this transition, the E'' modulus increases, reaching a maximum of 0.23 GPa at -111°C , and then decreases again. The ratio of these two moduli, expressed by the evolution of $\tan \delta$, provides information about T_α , which is close to -106°C . In the rubbery region, the E' modulus continues to decline with the higher temperature while the E'' modulus rises again reaching its maximum at 40°C . This increase is mainly due to the T_α^* transition of the crystalline part of HDPE [193]. $\tan \delta$ continues to increase with the rise in temperature. The evolution of E'' modulus as a function of temperature served to determine the characteristic transitions of HDPE: T_α and T_α^* . T_α or T_g characterizes the transition from a hard-glassy state to a rubbery zone. This is caused by the increase in the free volume with the increase in temperature. The method of determining T_g in the DMA is by using the peak or onset of the $\tan \delta$ curve, the onset of the E' drop or the onset, or peak of the E'' curve. The T_α^* transition appearing on the rubbery plateau of the semi-crystalline polymer is related to the onset of a molecular motion in the crystalline phase and helps extend the operating range of a material above the T_g .

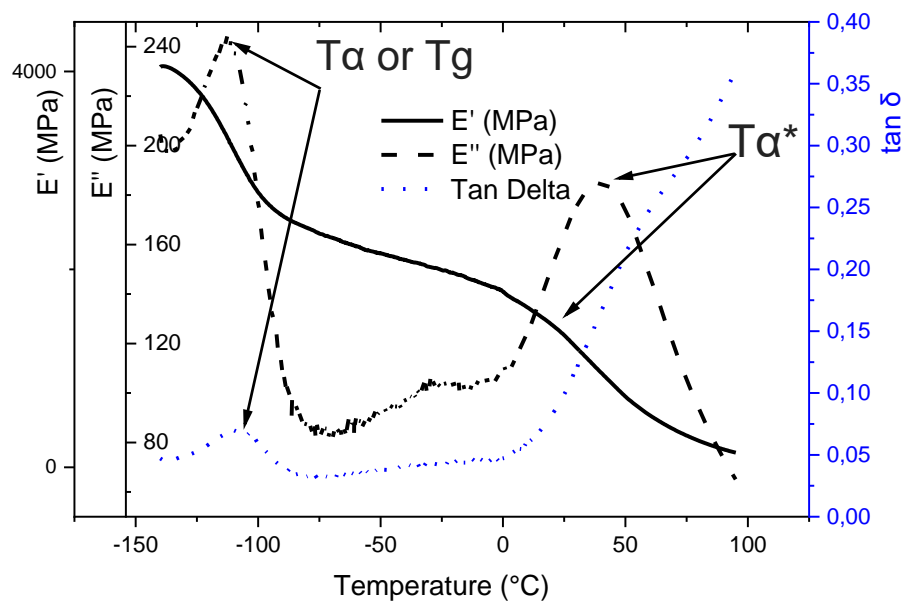


Figure 6.3 : DMA plots of neat HDPE

The dynamic mechanical properties of nanocomposites are significantly dependent upon the amount of nanofiller. In practice, polymer materials exhibit more than one relaxation regions over a wide range of temperature during dynamic thermomechanical analysis. The variations of dynamic mechanical properties with temperature for different formulated HDPE-PMSQ blends, without and with cyclohexane assisted extrusion process, are graphically presented in Figures 6.4–6.6. Thus, without the use of cyclohexane, HDPE polymer and its nanocomposites shows practically the same viscoelastic behavior in the DMA analysis (Figure 6.4A, 6.5A and 6.6A). Moreover, compared to the HDPE matrix, the absence of a good interfacial adhesion between the nanofillers and the polymer as well as the presence of PMSQ nanoparticle aggregates in the HDPE matrix can probably be the cause of the deterioration of its thermomechanical property observed in Figure 6.4A.

The use of cyclohexane during the extrusion of HDPA nanocomposites improves considerably the viscoelastic behavior of HDPE. Indeed, the variation of E' as a function of temperature is shown in Figure 6.4B where it can be seen that the HDPE-0.25% and HDPE-0.5%

have practically the same thermomechanical behavior of pure HDPE. In contrast, the T_{α^*} transition is less observed in HDPE-1% nanocomposite. The E'' relaxation spectra confirm this behavior change of HDPE polymer (Figure 6.5B). Indeed, HDPE-0.25% and HDPE-0.5% nanocomposites have low relaxation transitions. The first transition represents the T_g located at $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-109\text{ }^{\circ}\text{C}$ for HDPE-0.25% and HDPE-0.5% respectively while the second is T_{α^*} located at $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ for these two nanocomposites. HDPE-1% nanocomposites have one transition located at $-97\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponding to the T_g transition. It can be seen that the incorporation of PMSQ nanoparticles in the HDPE matrix at 1% weight content affects the T_g and the transition of these crystalline part. The transition from the glassy to the rubber state is broader for HDPE-1% nanocomposite and it can be explained by the strong interaction between polymer chains and PMSQ nanoparticles. Therefore, the increase of T_g can be probably due to the decrease in the free volume of polymer caused by the presence of PMSQ nanoparticles.

Figure 6.6B shows the $\tan \delta$ plots as a function of temperature. Similarly, it can be seen that the incorporation of 1% of PMSQ nanoparticles into the HDPE matrix restricted the mobility of the HDPE chains and increased the α -transition temperature by nearly 16 degrees to -92°C . The loss tangent corresponds to the energy lost as heat per energy absorbed [193]. As the temperature is increased, the damping goes through a maximum in the transition region and then decreases in the rubbery region. Above T_g , the damping is low because the molecular segments are free to move and there is no resistance to flow [194]. This phenomenon was explained in the thermal analysis section.

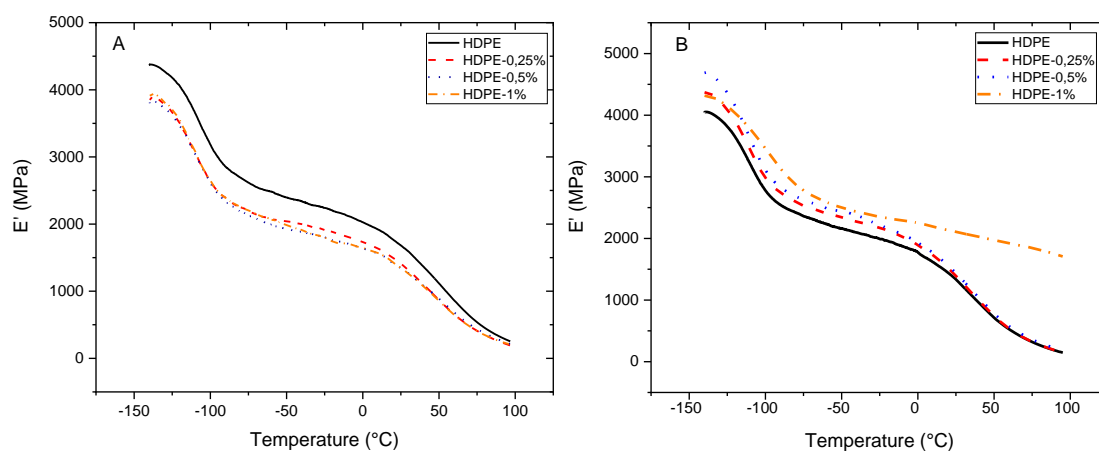


Figure 6.4 : Storage modulus (E') versus temperature of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites extruded without cyclohexane (A) and with cyclohexane (B)

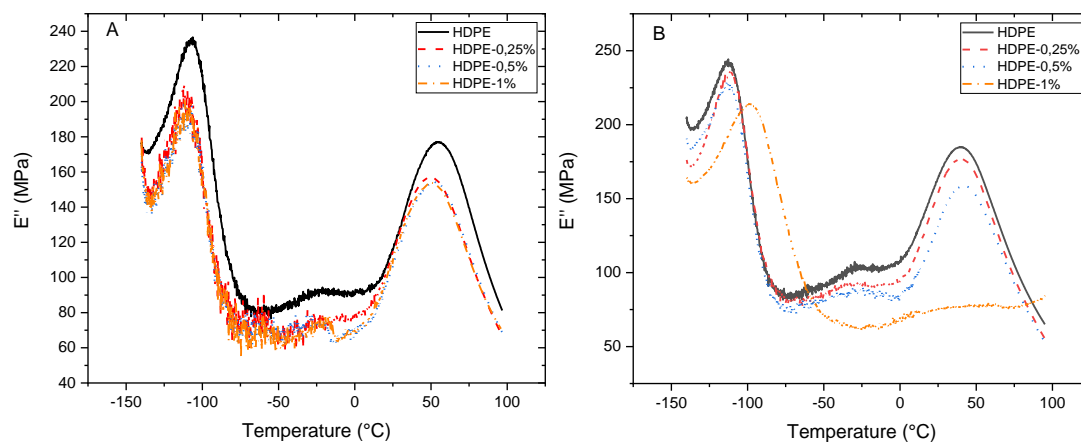


Figure 6.5 : Loss modulus (E'') versus temperature of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites extruded without cyclohexane (A) and with cyclohexane (B)

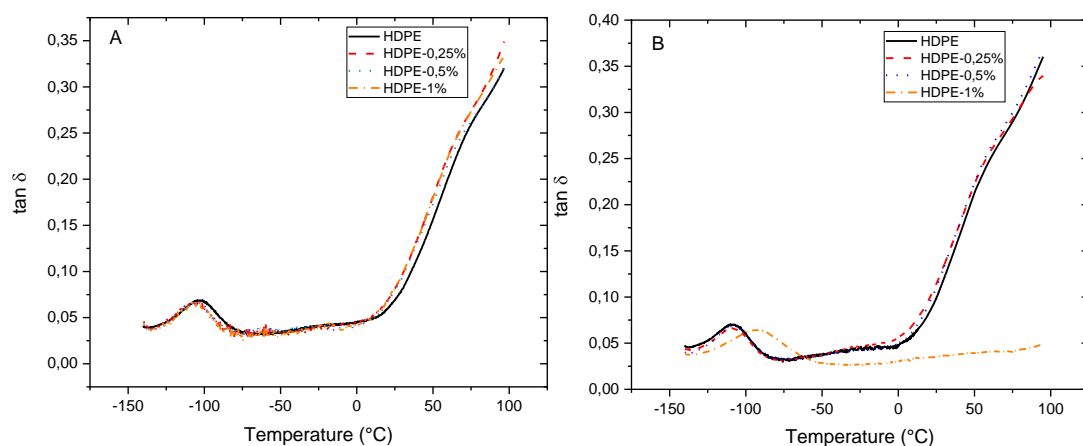


Figure 6.6 : Loss tangent ($\tan \delta$) versus temperature of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites extruded without cyclohexane (A) and with cyclohexane (B)

The new viscoelastic behavior of HDPE-1% nanocomposite can be attributed, on one hand, to cyclohexane which is probably acted as dispersing agent. On the other, the compatibility between the PMSQ nanoparticles and the HDPE matrix have been the source of this mechanical enhancement. In fact, the incorporation of 1% of PMSQ nanoparticles into the HDPE matrix increases the damping, makes the polymer chains less mobile, increases the flow resistance of the HDPE and reduces the slippage between crystallites. Consequently, as observed, the E' modulus increases compared to that of neat HDPE.

6.3.3 Thermal analysis study of HDPE-PMSQ nanocomposites extruded with cyclohexane

In Figure 6.7 DSC thermograms of nanocomposite samples are compared with that of the pure matrix, while in Table 6.1 melting (T_m) and crystallinity (T_c) temperatures, enthalpy (ΔH) and relative crystallinity (X_c) values during the heating and cooling stages are reported. It is observed that crystallization temperatures and crystallinity are slightly affected by the presence of PMSQ nanoparticles, without a clear dependency on the nanofiller content. Thus, X_c of HDPE-1% nanocomposite is about 1.5 % higher than that of the neat matrix. This probably means that PMSQ nanoparticles having higher surface area could play some nucleating effect on the HDPE matrix.

However, further investigations are needed to reach a better comprehension of the crystallization phenomena in these nanocomposite systems.

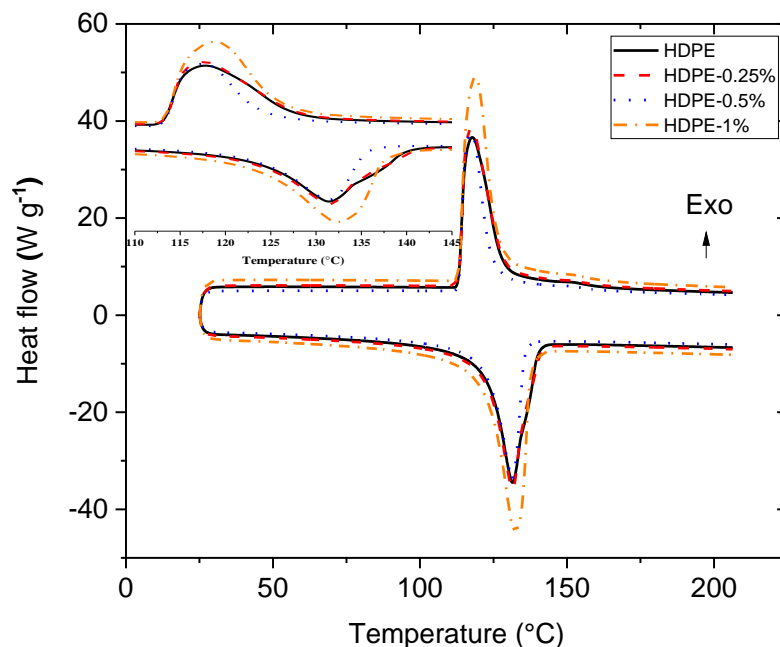


Figure 6.7 : DSC curves of neat HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites

Table 6.1

DSC melting temperature (T_m), crystallinity temperature (T_c), and crystallinity (X_c) values of HDPE-PMSQ nanocomposites

Parameters	HDPE	HDPE-0.25%	HDPE-0.5%	HDPE-1%
T_m (°C)	131.4	131.4	131.4	132.4
T_c (°C)	117.7	117.5	117.4	118.8
ΔH (J g ⁻¹) (melting)	189.8	189.9	190.9	194.3
X_c (%)	64.9	64.9	65	66.4

As seen above, in relation with DMA analysis, the molecular segments are quite free to move and hence the damping is low and thus there is no resistance to flow. It is known that as temperature increases, damping goes through a maximum in transition region and then decreases in the rubbery region. The damping properties of the material give the balance between the elastic phase and

viscous phase in a polymeric structure [195]. In nanocomposites, damping is influenced by the incorporation of fillers. Thermal properties can explain the dynamic mechanical behavior of HDPE-PMSQ nanocomposites. Figure 6.8 shows the temperature dependence of the specific heat capacity (C_p) of nanocomposite samples compared to neat HDPE matrix. It can be seen that C_p increases with increasing PMSQ content. However, it is possible to say that PMSQ nanoparticles increases the flow resistance of the HDPE, makes the polymer chains less mobile, then the damping is increased in the rubbery region. Consequently, deformations in the rubbery region become primarily elastic by the addition of PMSQ nanoparticles. This phenomenon was confirmed by the study of the thermal conductivity (k) of nanocomposite samples.

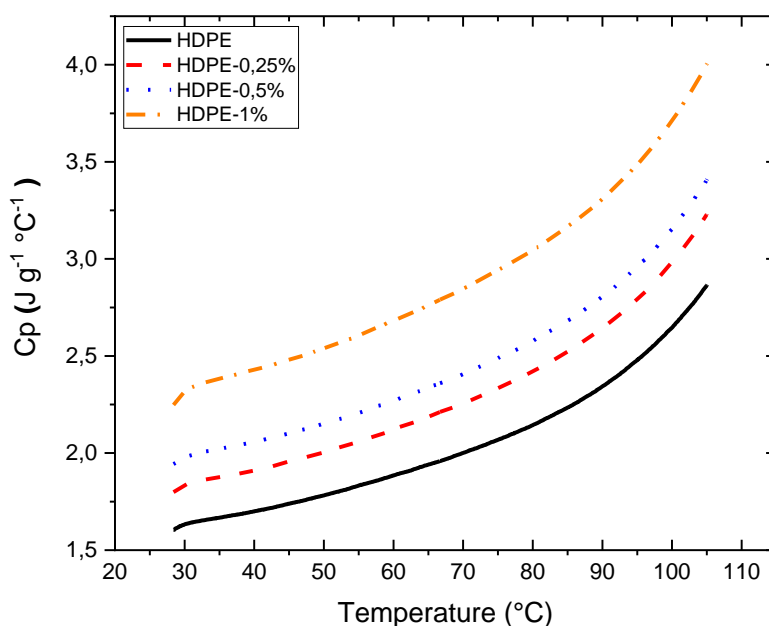


Figure 6. 8 : Change of heat capacity (C_p) of HDPE-PMSQ nanocomposites as function of temperature

Figure 6.9 shows the effect of temperature on the thermal conductivity of nanocomposites compared to HDPE matrix. It can be seen that the thermal conductivity of nanocomposites is decreasing with temperature which correspond to the same pattern of the HDPE matrix. The PMSQ polymer is considered as an insulator because of this lower thermal conductivity ($15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

[196]. This can mainly explain the thermal behavior of HDPE-PMSQ nanocomposites as function of temperature observed in Figure 6.9.

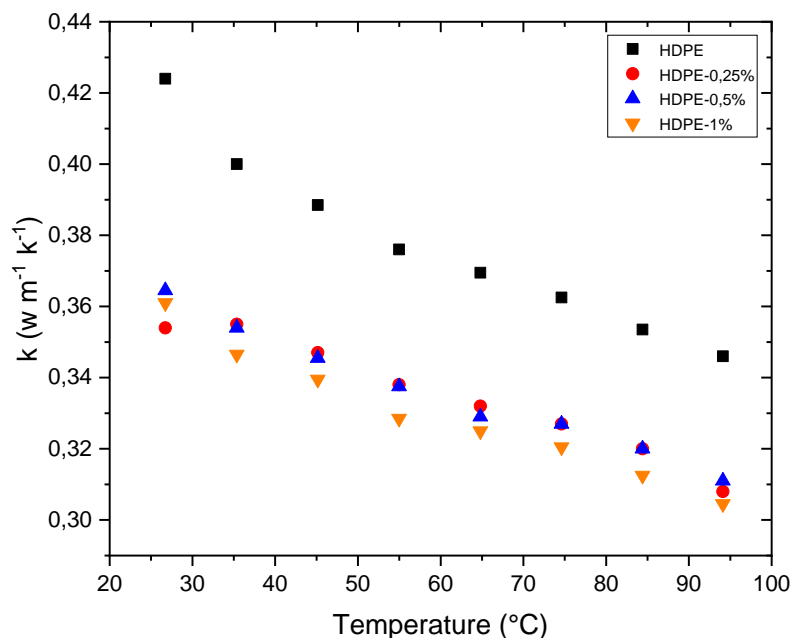


Figure 6.9 : Thermal conductivity of HDPE and HDPE-PMSQ nanocomposites as function of temperature

6.3.4 Tensile test of HDPE-PMSQ nanocomposites extruded with cyclohexane

As with most thermoplastics, HDPE-PMSQ nanocomposites showed a classical mechanical behavior during the tensile test. Thus, the elastic modulus, yield stress, and elongation at break of the neat HDPE and its nanocomposites are shown in Table 6.2. When compared to neat polymer resin (HDPE), the elastic modulus of HDPE nanocomposites is shown to be slightly improved. The same pattern was observed for the yield stress and approximatively for the elongation at break. This enhancement can be attributed to the fact that PMSQ nanoparticles act as stress transfer agents and resists breakage, giving better strength to the nanocomposites.

Table 6.2

Tensile mechanical properties of HDPE-PMSQ nanocomposites

Samples	HDPE	HDPE-0.25%	HDPE-0.5%	HDPE-1%
Elastic modulus (MPa)	1031 \pm 26	1043 \pm 63	1064 \pm 60	1115 \pm 54
Yield stress (MPa)	26.8 \pm 0.2	27.6 \pm 0.2	27.9 \pm 0.3	30.1 \pm 0.1
Elongation at break (%)	39.2 \pm 2.3	42.3 \pm 2.3	47.2 \pm 3.1	41.1 \pm 2.3

6.3.5 Morphology study of HDPE-PMSQ nanocomposites

In a polymer nanocomposite, the large surface area of the nanoparticles maximizes the extent of polymer/particle interfacial area. It is therefore reasonable to consider a significant role of the interfaces in the thermal conductivity of nanocomposites which add additional explanation of DMA and mechanical behaviors of HDPE-PMSQ nanocomposites reported below. The perfect physical contact between PMSQ nanoparticles and HDPE matrix can be a source of interfacial thermal resistance. This phenomenon represents a barrier to the heat flow transfer which depends on surface wettability between filler and matrix. In what follows, we have not developed an approach that explains the problem of interfacial thermal resistance in filler/matrix or filler/filler, but we have only highlighted the morphology of the HDPE-PMSQ nanocomposite which can explain its thermomechanical properties. For this end, we refer to the morphology comparison between HDPE matrix and HDPE-1% nanocomposite elaborate with cyclohexane assisted extrusion process. It is however to be noted that some experimental observations, such as SEM, evidence very good physical contact between polymers and nanoparticles. Indeed, strong interactions between PMSQ and HDPE were evidenced by SEM results and shown in Figure 6.10. The nature of the fractured surface morphology of HDPE-1% nanocomposite was different compared to HDPE matrix. It can be seen that the cryo-fractured surface of pure HDPE (Figure 6.10A) is slightly flat and smooth. By contrast, the occurrence of stress whitening is evident in cryo-fractured surfaces of nanocomposites (Figure 6.10B). The stress whitening is related to the ductile response of the HDPE-PMSQ blends. This can reflect the good interaction between the PMSQ nanoparticles and the HDPE matrix.

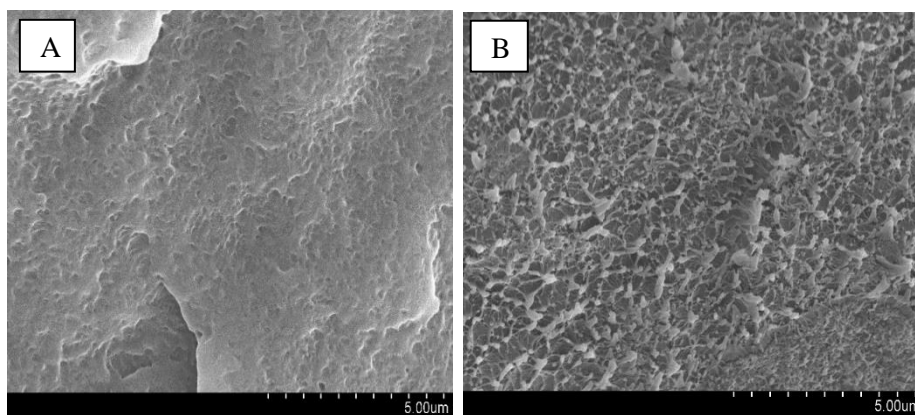


Figure 6.10 : SEM micrographs of cryofractured surfaces of: (A) HDPE and (B) HDPE-1% nanocomposite elaborate with cyclohexane assisted extrusion process

6.4 CONCLUSION

The effect of a new PMSQ nanoparticles on the thermomechanical properties of HDPE was investigated. Static and dynamic mechanical characterization of HDPE-PMSQ nanocomposites were carried out experimentally. The use of organic solvent, such as cyclohexane, to assist extrusion of HDPE and PMSQ blends was considered as the source of the change of viscoelastic behavior of HDPE matrix. Thus, the mechanical and thermomechanical properties of HDPE polymer are enhanced due, in particular, to the presence of PMSQ nanoparticles in the HDPE matrix. The DMA properties of HDPE polymer were improved significantly upon the incorporation of PMSQ nanoparticles. The T_g transition of HDPE increases from -111°C to -97°C for HDPE-1% nanocomposite. Incorporation of PMSQ nanoparticles in the HDPE matrix affects significantly the T_{α}^{*} transition of HDPE. The presence of PMSQ nanoparticles at 1 wt.% content reduces the slippage between crystallites and thereby confirming the increase in the E modulus. Crystallinity of HDPE is slightly affected by the presence of PMSQ nanoparticles, without a clear dependency on the nanofiller contents. The prepared nanocomposites exhibit an excellent dispersion state proven by SEM. Analysis of their cryo-fractured surface showed excellent interaction between the HDPE matrix and the PMSQ nanoparticles.

Thanks to the nanoparticles of PMSQ, HDPE has developed interesting thermomechanical properties. This can expand the application field of HDPE matrix, particularly in the field of energy. For example, this new nanocomposite type offers the required properties that will be exploited later for rotor blade manufacture on a large scale.

CHAPITRE 7

APPLICATION DE L'ATTRITION COMME MOYEN DE DISPERSION DES NANOCRISTAUX DE CELLULOSE DANS LE HDPE

7.1 INTRODUCTION

Les chercheurs consacrent beaucoup d'énergie et d'attention au développement de matériaux nanocomposites à base de polyoléfines. Ces matériaux thermoplastiques, peu coûteux, sont les plus utilisés de nos jours. Ils sont disponibles dans une large variété de formulations dotées de propriétés variées : polyéthylène haute densité, polypropylène, polychlorure de vinyle, etc. L'extrusion, technique utilisée pour les transformer, est préférée par les chercheurs pour fabriquer les nanocomposites. Comparée à d'autres procédés comme le procédé en solution, elle est facile à mettre en œuvre et bon marché. Malgré ses avantages, l'extrusion nécessite des températures de mise en œuvre relativement élevées auxquelles certaines charges, en particulier de nature végétale, résistent difficilement. De plus, les forces de cisaillement, appliquées lors du ramollissement du polymère, ne suffisent pas à elles seules à empêcher la charge de s'agglomérer.

L'ajout de nanoparticules dans les matrices polymères améliore non seulement leurs propriétés mécaniques, mais aussi leurs propriétés thermiques et physiques. On recourt à différents types de nanoparticules comme charge dans des polymères pour aboutir à des fonctionnalités particulières. Les nanocristaux de cellulose (CNC) ont été largement explorés en tant que charge potentielle en raison de leur aspect renouvelable, leur faible coût, leur grande surface spécifique disponible pour interagir avec le polymère et pour leurs excellentes propriétés mécaniques. Pour profiter au maximum de leurs propriétés, il faut réussir à bien disperser les CNC dans la matrice polymère et maximiser ainsi leur interaction interfaciale. Cependant, en général, les nanoparticules ont fortement tendance à former des agglomérats dans le polymère, ce qui affaiblit les propriétés mécaniques et physiques du nanocomposite [197].

Pour optimiser leurs propriétés, on admet généralement que les nanoparticules doivent être uniformément dispersées dans la matrice polymère. Différentes stratégies ont été considérées à cette fin :

- modifier chimiquement la surface des nanoparticules [198-200];
- modifier chimiquement la matrice polymère générant des groupes fonctionnels spécifiques [16];
- disperser les nanoparticules dans un monomère, puis polymériser le mélange in situ [201];

En général, ces procédés reposent sur le traitement des matériaux en fusion ou en solution, en utilisant par conséquent une température élevée et/ou des solvants. Cependant ces méthodes ne garantissent pas à elles seules l'obtention d'un nanocomposite homogène en particulier lorsque la teneur de la nano-charge atteint ou dépasse 5 % (massique).

Le mélange à l'état solide prévaut comme alternative pour résoudre le problème d'agglomération des nanoparticules. Cette technique s'appuie sur l'attrition pour broyer la charge en présence du polymère. En effet, lors de l'attrition, la taille des agglomérats de nanoparticules est réduite mécaniquement grâce à des forces de cisaillement. Une multitude de travaux en témoignent, dont l'objet était l'utilisation de cette technique pour disperser des nano-charges dans des thermoplastiques [202-204]. La plupart d'entre eux ont recouru à des nanoparticules de nature inorganique. Rares sont ceux qui ont recouru aux CNC.

Dans ce travail, nous avons recouru à la technique d'attrition pour disperser les agglomérats de CNC au sein du polyéthylène haute densité (HDPE). Les CNC utilisés ici proviennent de notre travail portant sur la modification de leur surface par le méthyletriméthoxysilane (MTMS) [205]. L'état de dispersion des CNC dans le HDPE a été étudié par le microscope électronique à balayage. L'effet de la CNC avant et après modification chimique sur les propriétés thermomécaniques a été étudié par l'analyse mécanique dynamique.

7.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

7.2.1 Matériaux

Les matériaux suivants ont été utilisés lors de cette étude :

- le HDPE Hival-5000354 de grade extrusion avec indice de fluidité de 8 g/ 10 minutes (ASTM D1238), acheté de chez IDES Prospector North America;
- les CNC, achetés auprès de la compagnie Celluforce. La rigidité de chaque cristal de la fibre de CNC s'établit à 150 GPa et leur résistance à la traction, à 10 GPa.

7.2.2 Méthodes

Les CNC ont subi une modification chimique de leur surface par le MTMS selon le protocole cité dans notre précédent travail [205]. Les CNC modifiés et les CNC non modifiés ont été utilisés pour fabriquer des nanocomposites HDPE-CNC.

Les granules du HDPE ont tout d'abord été broyés en fines particules dans un broyeur à disque. Après cela, les particules de HDPE ont été mélangées avec les CNC modifiés dans une proportion massique de 4 % de CNC. Le mélange est placé dans un mélangeur rotatif pour poudre en V, tournant à une vitesse de 60 rpm pendant 2 h afin de garantir une bonne homogénéisation des poudres. Ensuite, environ 200 g du mélange ont été introduits dans une cuve d'attrition en céramique avec 2000 g de billes de silice de 2 mm de diamètre. La cuve a ensuite été fermée hermétiquement et le mélange a été traité par un SD-1 attritor de Union Process à une vitesse de 250 rpm. Les parois de la cuve d'attrition ont été refroidies par un courant d'eau froide à 0 °C.

7.2.3 Préparation des nanocomposites HDPE-CNC

La préparation des nanocomposites a été faite par extrusion. L'objectif était de mettre en évidence l'effet de l'attrition sur la dispersion des CNC modifiés dans le HDPE. Tous les mélanges

ont été séchés avant extrusion à 90 °C pendant 4 h dans un séchoir Conair. Il s'agit des mélanges suivants :

- Mélange 1 : CNC non modifiés et poudre d'HDPE;
- Mélange 2 : CNC modifiés et poudre d'HDPE;
- Mélange 3 : CNC modifiés et poudre d'HDPE, le tout attrité pendant 2 h selon le procédé décrit ci-avant.

Les nanocomposites HDPE-CNC ont été produits en deux étapes.

- (1) Les mélanges ont d'abord été préparés à l'état fondu en utilisant une extrudeuse à double vis co-rotative. La vitesse de rotation a été réglée à 80 tr / mn et le profil des températures était de 195/195/195 ° C. Tous les mélanges ont été extrudés sous la forme de fils (diamètre de 4 mm), plongés dans un bain d'eau froide, séchés à l'air comprimé et granulés par un granulateur à pastilles de brin (Scheer Bay BT25);
- (2) Ensuite, à partir des granules nanocomposites séchés comme décrit ci-dessus, des éprouvettes ont été moulées par injection. Nous avons utilisé à cette fin une presse à injection ARBURG Allrounder 370 A de 66 tonnes ayant une vis de 25 mm et un rapport L / D de 17,5. La température du moule a été réglée à 25 °C et la température de fusion à 190 °C. La pression d'injection a été fixée à 1500 bars pendant le remplissage de la cavité et la pression de maintien à 750 bars. Le temps de maintien requis a été ajusté à 10 secondes. Les pastilles ont été injectées en utilisant un temps de cycle total de 34,3 secondes. Les éprouvettes ont été fabriquées conformément à la norme ASTM D570, spécifique pour l'analyse mécanique dynamique.

7.2.4 Caractérisations

Le microscope électronique à transmission (TEM) a été utilisé pour montrer la morphologie des CNC avant et après traitement. Initialement, deux suspensions des CNC ont été préparées à l'aide d'un sonicateur Sonics vibra-cell 130-W à 2000 Jg⁻¹ de CNC. Ainsi, les CNC non modifiés ont

été dispersés dans l'eau, tandis que les CNC modifiés chimiquement ont été dispersés dans le méthanol. Les observations ont été effectuées par un TEM JEOL 2100 -F MEF avec un canon à émission de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Un microscope électronique à balaye (SEM) a été utilisé pour mettre en évidence l'état de dispersion des CNC dans le HDPE. Nous avons utilisé pour cette fin, un microscope JOEL JSM-840 équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à une vitesse d'accélération pouvant atteindre 20 kV. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique.

Des échantillons de HDPE et de HDPE-CNC (35x12,6x0,2 mm) ont été soumis à une analyse mécanique dynamique à l'aide d'appareil DMA Q800 V20.24 Build 43. Les mesures ont été effectuées dans un mode de déformation de flexion avec appui à trois points. Les propriétés viscoélastiques correspondantes ont été déterminées en fonction de la température, de -140 à 100 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C min⁻¹, sous un flux d'azote (50,0 ml min⁻¹), à une fréquence fixe de 1 Hz et avec une déformation dynamique de 0,03%. Le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et la tangente de perte (tan δ) des nanocomposites HDPE et HDPE-CNC ont été étudiés en fonction de la température.

7.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

7.3.1 Analyse par le TEM des CNC

La Figure 7.1 montre l'état des CNC avant et après modification chimique par le MTMS. L'objectif du traitement était de rendre la surface des CNC compatible avec le caractère hydrophobe du HDPE. Les CNC en suspension se présentent sous forme de bâtonnets de longueur moyenne de 150 nm et de largeur moyenne de 5 nm (donnée selon le fournisseur Celluforce). Comme montré dans la Figure 7.1B, le traitement par le MTMS a permis de former sur la surface des CNC des nanoparticules, de couleur noir sous le TEM, de polyméthylesilsesquioxane (PMSQ). Suite à des mesures d'angle de contact, citées dans notre précédent travail [205], les CNC, après traitement, ont passé d'un caractère hydrophile à un caractère hydrophobe.

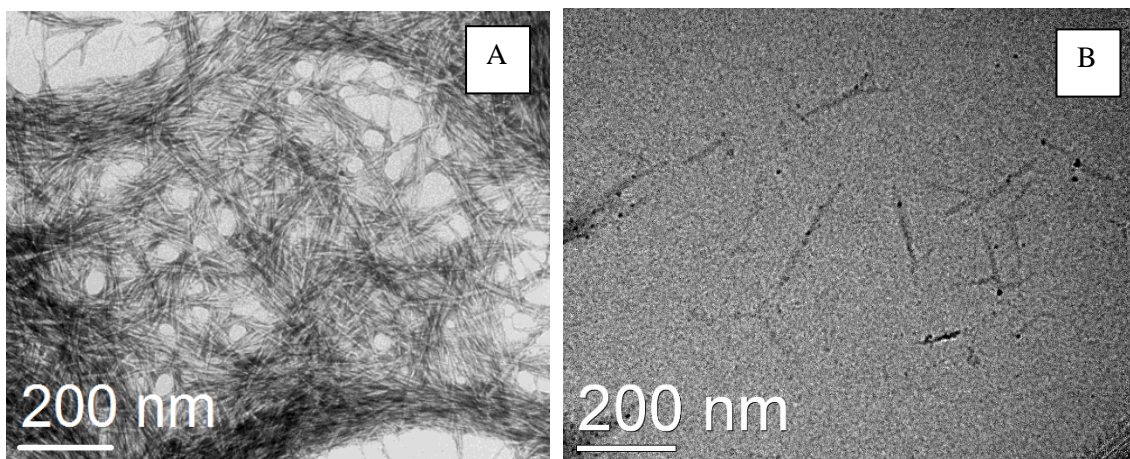


Figure 7.1 : Images TEM des CNC avant traitement (A) et après traitement par le MTMS (B)

7.3.2 Analyse par le SEM des CNC

La Figure 7.2 montre des images obtenues par le SEM des poudres des CNC tels que reçus et les CNC modifiés chimiquement par le MTMS. À l'état solide, les CNC modifiés et les CNC non modifiés se présentent sous forme de poudre, composée de particules quasi-ellipsoïdales d'un diamètre variant de 500 nm à 15 μm . Rappelons ici que c'est le séchage par atomisation qui a été utilisé pour récupérer les CNC modifiés de leur suspension lors de notre travail de modification chimique de sa surface. La compagnie Celluforce a recouru à cette même technique. Celle-ci évapore l'eau de la suspension à haute température et récupère les CNC sous forme de poudre. Dans les deux cas, la formation des particules, appelées plus loin des domaines, est reliée à l'agglomération des CNC suite au séchage par atomisation. Dans le cas des CNC modifiés, la surface des particules apparaît lisse tandis que la surface des CNC non modifiés est rugueuse (Figure 7.2). Ce changement de surface est dû à la présence des nanoparticules de PMSQ à la surface des CNC. L'analyse chimique par EDS a permis de détecter la présence de l'atome de silicium considéré comme constituant principal des nanoparticules de PMSQ.

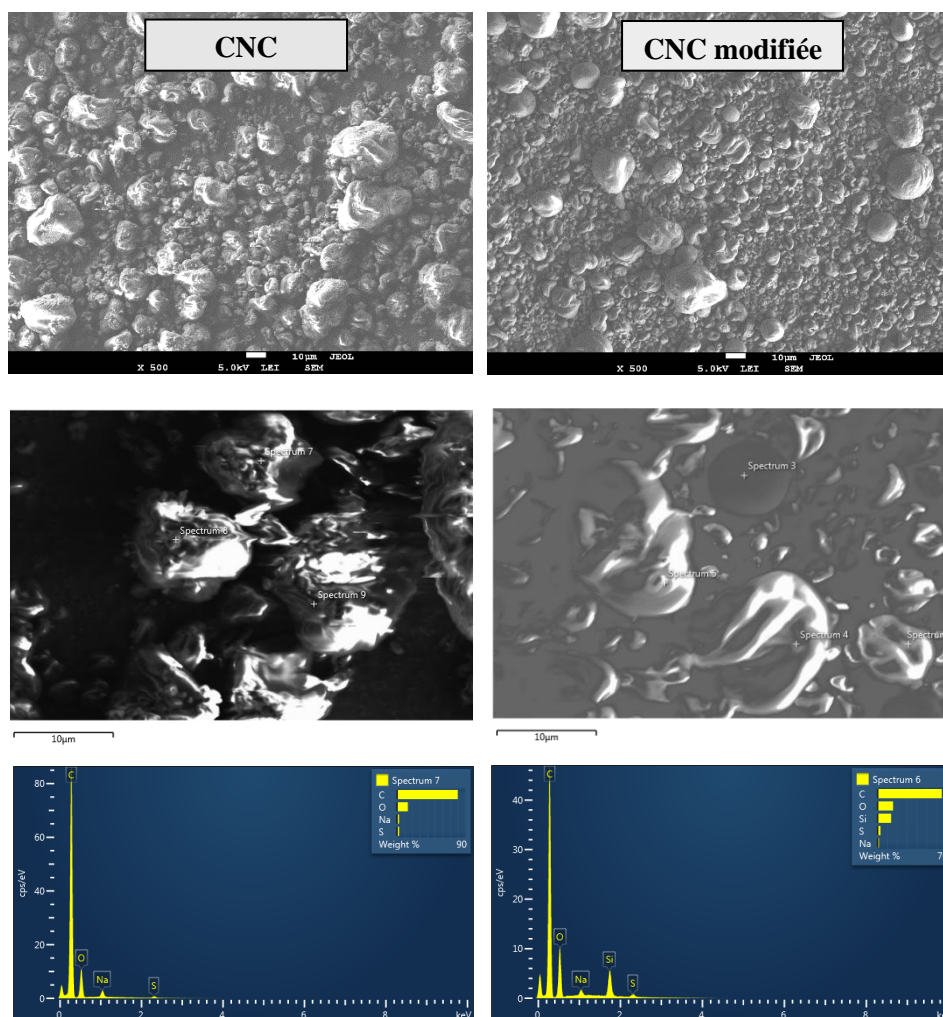


Figure 7. 2 : Images SEM et les spectres de l'analyse chimique par EDS des CNC non modifiés (à gauche) et des CNC modifiés (à droite)

7.3.3 Analyse SEM des nanocomposites

Les surfaces fracturées du HDPE et les mélanges étudiés (mélange 1, 2 et 3) ont été inspectées par SEM. La Figure 7.3 montre les observations obtenues. Les surfaces fracturées ont été recouvertes d'une fine couche de palladium pour éviter les effets de charges électrostatiques au cours de l'observation et obtenir un bon contraste. Par comparaison au HDPE, l'image du mélange 1 (Figure 7.3) montre la morphologie de phase d'une surface fracturée du mélange HDPE/CNC non modifiés. Dans ce mélange, nous avons constaté que les CNC après extrusion prennent une coloration brune. Ce changement de couleur est dû à la dégradation partielle des CNC lors de

l'extrusion avec le HDPE. Ceci explique peut-être le manque de contraste observé dans l'image du mélange 1. Nous observons aussi des domaines de CNC dispersés dans la matrice de HDPE. Ces domaines se détachent facilement de la matrice en raison d'une mauvaise adhésion interfaciale entre les CNC et le HDPE. Dans le mélange 2, le HDPE a été extrudé avec les CNC modifiés chimiquement par le MTMS. Par comparaison au mélange 1, les CNC modifiés montre un bon contraste et est facilement identifiée. Les CNC modifiés présentent aussi des domaines dispersés dans le HDPE. Cependant, on observe une nette amélioration de l'adhésion interfaciale entre les CNC et le HDPE. Le traitement par attrition subi par le mélange 3 a eu pour effet de changer la forme des domaines de CNC. Effectivement, comme observé, en raison des forces de cisaillement importantes imposées par le processus d'attrition, les CNC sont passés d'une forme quasi-ellipsoïdale à une forme de plaquette. Comparée au mélange 1, l'adhésion interfaciale obtenue entre les CNC et le HDPE est également meilleure. Notons que des particules de silice, provenant de la fragmentation des billes de silice lors du procédé, ont été observées (Figure 7.3, mélange 3).

La température à laquelle se passe l'attrition s'avère un paramètre important [206]. En effet, plus elle est basse, plus le matériel est facile à fracturer. Des expériences menées sur le même mélange (mélange 3) à température ambiante ont montré une augmentation importante de la température lors de l'attrition. Après 30 min d'attrition la température est passée de 23 °C à 47 °C. L'interruption régulière du procédé à intervalles espacés a permis de maintenir la température ambiante. Malgré ceci, aucun résultat significatif n'a été observé. Aussi, pour assurer la continuité du processus et diminuer le temps de l'expérience, on a utilisé de l'eau froide pour empêcher la température d'augmenter trop. L'eau froide (température de 0 °C) circulant entre les parois de la cuve d'attrition a absorbé la chaleur dégagée par le processus. La température à l'intérieur de la cuve après 4 h d'attrition était de 10 °C. Au cours du procédé, l'énergie produite par cisaillement est transférée du mouvement des billes à la poudre de CNC. Généralement, cette énergie transférée au matériau le déforme et le fracture, réduisant ainsi la taille des particules. Les domaines de CNC, considérés comme matière organique, n'ont probablement subi qu'un changement de forme. En effet, le caractère ductile de ces domaines n'a pas aidé à individualiser les CNC et réussir sa

dispersion, souhaitée, dans la matrice du HDPE. Cependant, cette expérience peut être menée à des températures encore plus basses.

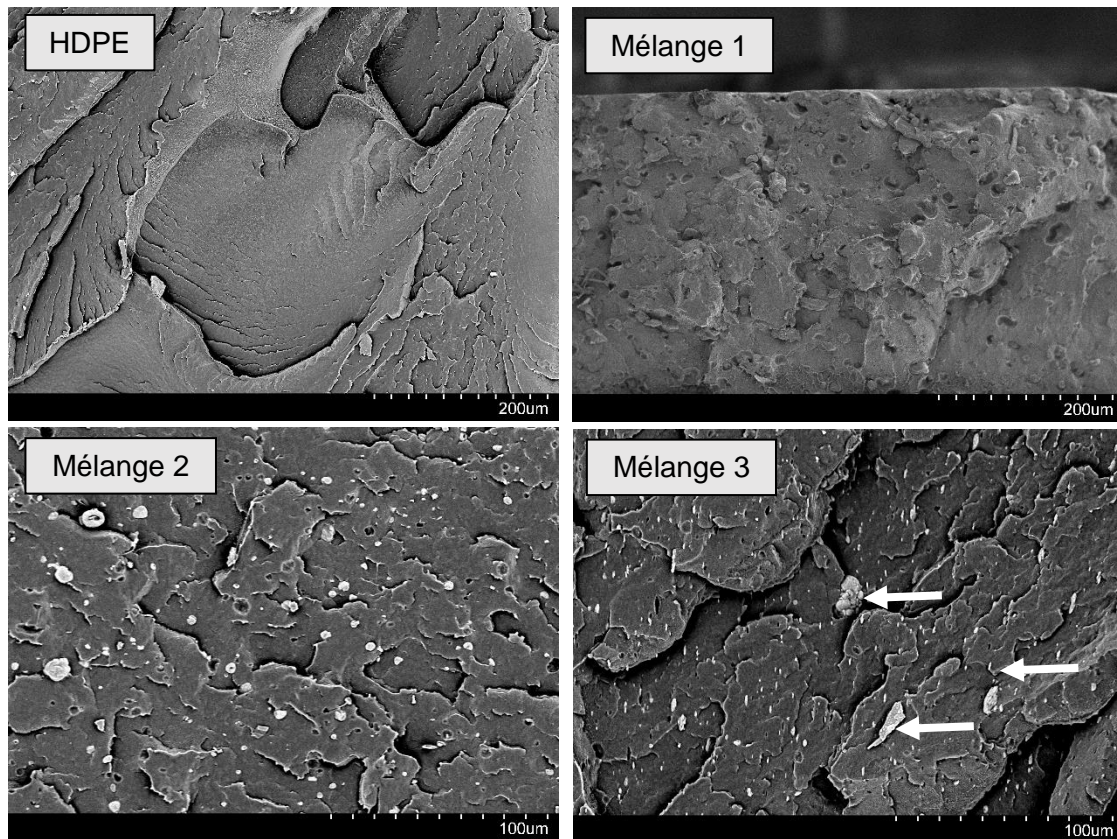


Figure 7.3 : Images SEM des surfaces fracturées du HDPE et les nanocomposites HDPE/CNC. Des flèches dans l'image du mélange 3 montrent des fragments de billes de silice.

7.3.4 Analyse dynamique mécanique

En général, dans le cas des nanocomposites, une bonne adhésion interfaciale et une excellente dispersion de la nano-charge améliorent considérablement les propriétés mécaniques et thermomécaniques de la matrice polymère [193]. Ainsi, le comportement viscoélastique initial du polymère change complètement. Nous avons recouru à l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour comprendre le comportement viscoélastique du HDPE renforcé par les CNC. Nous avons mesuré la réponse élastique (E') du HDPE et de ses nanocomposites en fonction de la température lorsque ces échantillons ont été déformés sous une contrainte oscillatoire. La Figure 7.4 montre les résultats obtenus. Généralement le HDPE présente deux types de relaxation en analyse DMA. La première

se situe à environ $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondant à la transition vitreuse (T_g), caractéristique de la partie amorphe du HDPE. La deuxième transition, appelée T_{α}^* , se situe à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la transition de la partie cristalline du HDPE. Entre ces deux transitions, le HDPE présente une résistance à la sollicitation qui se manifeste par une légère stabilisation du module élastique. On définit alors la zone caoutchoutique du HDPE. Ce comportement du HDPE en analyse DMA est dû au mouvement des chaînes macromoléculaires du polymère lorsque la température augmente [193]. Ce mouvement des chaînes fait baisser le module élastique E' (Figure 7.4). Généralement, les nanoparticules ajoutées dans la matrice polymère freinent les mouvements des chaînes macromoléculaires. Ce freinage augmente avec le degré de dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère et/ou d'adhérence interfaciale avec le polymère. Par conséquent, cette restriction des mouvements des macromolécules devrait se traduire par une augmentation du module élastique E' ce qui n'a pas été observé cela dans les nanocomposites étudiés. En effet, le mélange 1, qui correspond à un renforcement du HDPE avec 5 % en masse de CNC non traités, a montré une baisse du module élastique E' d'environ 7 % à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de 8 % à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ par rapport au HDPE non chargé. Une diminution du module élastique est pareillement obtenue pour le mélange 2. Malgré l'amélioration de l'adhérence interfaciale entre les CNC et le HDPE suite au traitement de surface des CNC par le MTMS, aucune amélioration du module élastique n'a été observée. La même remarque est observée pour le mélange 3. Le traitement par attrition n'a donc pas permis d'individualiser les CNC dans la matrice du HDPE et cela explique le comportement viscoélastique obtenu.

La mauvaise adhérence interfaciale et la présence d'agrégats de nanoparticules dans la matrice engendrent une discontinuité dans le mécanisme de transfert de contrainte entre la nanocharge et la matrice. Une conséquence directe de ceci est la détérioration des propriétés mécaniques de la matrice.

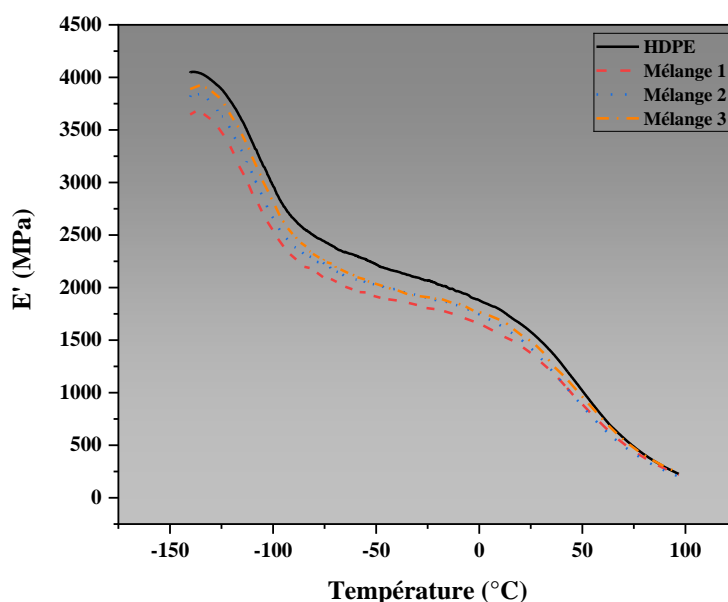


Figure 7.4 : Variation du module élastique E' du HDPE et des mélanges 1, 2 et 3 en fonction de la température

7.4 CONCLUSION

Les CNC non traités et ceux modifiés chimiquement par le méthyltriméthoxysilane ont été utilisés pour élaborer des nanocomposites à base de HDPE. Nous avons recouru à la technique d'extrusion pour mélanger les deux constituants.

L'attrition a été utilisée comme procédé de désagglomération des CNC dans le HDPE. En effet, des observations sous le microscope électronique à balayage ont montré que les CNC traités et non traités présentent des agrégats de taille microscopique dans le HDPE. L'attrition a donc été utilisée pour défaire mécaniquement les agrégats de CNC afin de les individualiser dans la matrice de HDPE. L'expérience a cependant montré que le paramétrage utilisé lors de ce procédé, en particulier la température, n'a pas permis une bonne dispersion des CNC. Cet état de dispersion non satisfaisant des CNC s'est traduit par une détérioration des propriétés mécaniques du HDPE, mise en avant par l'analyse mécanique dynamique.

Le résultat d'attrition du mélange HDPE-CNC est considéré idéalement comme un résultat de base en fonction duquel on pourra exploiter toutes les propriétés des CNC modifiés et fabriquer ainsi des nanocomposites fonctionnels. Pour y arriver, des attritions à basses températures peuvent être envisagées pour rompre les domaines des CNC, individualiser les CNC et accroître la qualité d'adhésion interfaciale entre eux et la matrice.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de cette thèse consistait à évaluer le renforcement des thermoplastiques par des nanoparticules par mélange à l'état fondu.

Deux types de nanoparticules ont été caractérisés en détails:

- les nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane;
- la cellulose nanocristalline.

En particulier, nous avons mis l'accent de nos recherches sur deux défis à relever :

- réussir à bien disperser ces nanoparticules dans le polymère;
- contrer la faible stabilité thermique de la cellulose nanocristalline.

Non résolus, ces deux défis deviendraient des problèmes limitant fortement la préparation des nanocomposites à l'état fondu. Pour les surmonter, nous avons proposé dans cette étude deux méthodes simples :

- modifier chimiquement la surface de la cellulose nanocristallin;
- utiliser un solvant pour aider à disperser les nanoparticules dans le polymère.

Après une introduction du cadre général du sujet de la thèse, une revue de littérature portant sur la cellulose nanocristalline, les silsesquioxanes et les autres types de nanoparticules les plus courants dans la fabrication de nanocomposites à base de thermoplastique a été présentée. Nous y avons décrit leur préparation en laboratoire ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques. Nous y avons aussi livré un aperçu sur les tendances récentes dans la fabrication des nanocomposites, en particulier par mélange à l'état fondu. Ensuite, la méthodologie choisie lors des travaux de recherche menés dans le cadre de cette thèse a été examinée dans le chapitre 3. Nous y avons livré un bref aperçu du cheminement expérimental suivi pour résoudre la problématique soulevée.

Au chapitre 4, nous avons présenté une méthode de synthèse des nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane à structure en échelle basée sur le procédé sol-gel. Ces nanoparticules ont été synthétisées à partir de réactions d'hydrolyse et de condensation du méthyletriméthoxysilane. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse et les formes hydrolysées de ce précurseur ont été étudiées par spectroscopie Raman. La condensation de ces formes hydrolysées en milieu basique a permis de générer la structure en échelle des nanoparticules de polyméthylsilsesquioxane. Nous avons pu identifier cette structure par spectroscopie infrarouge et par diffraction de rayons X. La stabilité thermique et le caractère hydrophobe de ces nanoparticules ont été examinés respectivement par analyse thermogravimétrique et par mesure de l'angle de contact. Ces deux propriétés rendent possibles la dispersion de ces nanoparticules dans des matrices polymères et la fabrication de nanocomposites.

Nous avons présenté une procédure flexible et facile pour modifier la surface de la cellulose nanocristalline. Les groupements hydroxyles qui abondent à leur surface ont été exploités pour créer des liaisons chimiques avec le méthyletriméthoxysilane. Cette réaction rend hydrophobe la surface de la cellulose nanocristalline. Ceci a été vérifié par spectroscopie infrarouge et par mesure de l'angle de contact. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie photoélectronique de rayons X ont mis en évidence la modification de surface. La diffraction de rayons X a prouvé la préservation de la structure cristalline des CNC. La stabilité thermique des CNC a été améliorée par rapport aux CNC originaux. Les CNC rendus hydrophobe peut bien se disperser dans des solvants non polaires et dans des matrices thermoplastiques hydrophobes telles que le polyéthylène haute densité contrairement aux CNC non modifiés.

Le procédé d'extrusion assisté par un solvant organique a été utilisé pour fabriquer des nanocomposites à base de HDPE et chargés de nanoparticules de PMSQ. Le solvant organique avait pour but de mieux disperser les nanoparticules dans le polymère. Pour cela, les nanoparticules de PMSQ ont été préalablement mises en suspension dans le cyclohexane puis pompées dans l'extrudeuse. La haute température de mise en œuvre a permis d'évaporer ce solvant qui fut condensé et récupéré par la suite grâce à un système de vacuum. Ce procédé permet aux PMSQ

de mieux se disperser dans le HDPE qu'avec une simple extrusion sans solvant, tout cela confirmé par des études au microscope électronique à balayage. En outre les propriétés thermomécaniques du HDPE (la T_g , module élastique, etc.) s'en trouvent nettement améliorées. Ce renforcement est surtout dû aux propriétés d'isolation thermique des nanoparticules de PMSQ et à leur bonne adhésion interfaciale avec la matrice.

Le processus d'attrition a été proposé comme étant un moyen de dispersion des CNC dans des nanocomposites à base de HDPE, mis en œuvre par la voie fondue. Nous avons travaillé avec les CNC modifiés chimiquement par le méthyletriméthoxysilane dont les résultats ont été présentés au chapitre 5. La technique de l'attrition a permis de défaire les domaines de CNC dans des nanocomposites à base de HDPE. Grâce aux chocs mécaniques et aux forces de cisaillement mis en jeu lors de l'attrition, il est possible de rendre individuelle les CNC dans le polymère afin d'améliorer ses propriétés. Les premiers résultats d'attrition ont cependant montré que les domaines de CNC bénéficient d'une élasticité qui freine leur séparation. Nous avons constaté que la température peut jouer un rôle essentiel dans ce processus de dispersion. En effet, des expériences peuvent être effectuées à des températures plus basses que 0 °C. Nous prétendons que plus on pourra abaisser la température de l'attrition, plus il sera facile de rompre les domaines. Bien évidemment, il faut signaler que cette baisse de la température est limitée par son effet sur le réseau cristallin des CNC et sur celui du HDPE. En effet, à basse température le caractère ductile de ces domaines peut se transformer à un caractère vitreux-cassant.

D'une façon générale, nous avons présenté une nouvelle gamme de nanoparticules synthétisées par un simple procédé sol-gel. L'utilisation de ces nanoparticules par voie fondue a prouvé leur potentiel pour constituer des nanocomposites à base de polymère dotés de propriétés thermomécaniques et thermiques intéressantes. En outre, la technique proposée pour rendre les CNC hydrophobe pourrait être utilisée à l'échelle industrielle. Enfin, la technique d'attrition est une technique de mélange à l'état solide très prometteuse qui peut contribuer à résoudre le problème d'agglomération des CNC lors de la fabrication des nanocomposites par la voie fondue.

Pour conclure, les nanoparticules étudiées peuvent contribuer à la fabrication d'une nouvelle gamme de nanocomposites fonctionnels et qui rentrent dans des applications qui relèvent de la plasturgie. Par ailleurs, une application ciblée des nanocomposites HDPE-PMSQ dans le domaine du thermoformage est en cours de réalisation dans le laboratoire de Nanotechnologie et de Bioplasturgie de l'UQAT.

RÉFÉRENCES

1. Kawasumi, M., et al., *Preparation and mechanical properties of polypropylene– clay hybrids*. Macromolecules, 1997. **30**(20): p. 6333-6338.
2. Utracki, L. and M. Kamal, *Clay-containing polymeric nanocomposites*. Arabian Journal Science & Engineering--Special Issue, 2002. **27**(1C): p. 43-67.
3. Coiai, S., et al., *Nanocomposites based on thermoplastic polymers and functional nanofiller for sensor applications*. Materials, 2015. **8**(6): p. 3377-3427.
4. Paul, D. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
5. Koo, J.H., *Polymer nanocomposites*. 2006: McGraw-Hill Professional Pub. 290.
6. Baatti, A., et al., *A two-step Sol-Gel method to synthesize a ladder polymethylsilsesquioxane nanoparticles*. Advanced Powder Technology, 2017. **28**(3): p. 1038-1046.
7. Sathyanarayana, S. and C. Hübner, *Thermoplastic nanocomposites with carbon nanotubes, in Structural Nanocomposites*. 2013, Springer. p. 19-60.
8. Oksman, K., et al., *Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **83**: p. 2-18.
9. Lange, F., *Effect of Microstructure on Strength of Si3N4-SiC Composite System*. Journal of the American Ceramic Society, 1973. **56**(9): p. 445-450.
10. Harmer, M.P., H.M. Chan, and G.A. Miller, *Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramic composites*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(7): p. 1715-1728.
11. Tjong, S. and G. Wang, *High-cycle fatigue properties of Al-based composites reinforced with in situ TiB2 and Al2O3 particulates*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **386**(1-2): p. 48-53.
12. Akita, H. and T. Hattori, *Studies on molecular composite. I. Processing of molecular composites using a precursor polymer for poly (p-phenylene benzobisthiazole)*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999. **37**(3): p. 189-197.
13. Zavyalov, S., A. Pivkina, and J. Schoonman, *Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites*. Solid State Ionics, 2002. **147**(3-4): p. 415-419.
14. Lee, H.-s., et al., *TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties*. Polymer, 2005. **46**(25): p. 11673-11689.
15. Ray, S.S. and M. Bousmina, *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world*. Progress in materials science, 2005. **50**(8): p. 962-1079.
16. Bikiaris, D.N., et al., *Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO2 nanocomposites prepared by melt mixing*. European Polymer Journal, 2005. **41**(9): p. 1965-1978.
17. Cui, L. and D. Paul. *Polymer nanocomposites from organoclays: Structure and properties*. in *Macromolecular Symposia*. 2011. Wiley Online Library.
18. Jonoobi, M., et al., *Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(12): p. 1742-1747.
19. Kuo, S.-W. and F.-C. Chang, *POSS related polymer nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(12): p. 1649-1696.
20. Eisenberg, P., et al., *Cagelike precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes*. Macromolecules, 2000. **33**(6): p. 1940-1947.
21. Cordes, D.B., P.D. Lickiss, and F. Rataboul, *Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes*. Chem. Rev, 2010. **110**(4): p. 2081-2173.
22. Sulaiman, S., et al., *Molecules with perfect cubic symmetry as nanobuilding blocks for 3-D assemblies. Elaboration of octavinylsilsesquioxane. Unusual luminescence shifts may indicate extended conjugation involving the silsesquioxane core*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(17): p. 5563-5573.
23. Pescarmona, P.P., et al., *Mechanistic study of silsesquioxane synthesis by mass spectrometry and in situ ATR FT-IR spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(42): p. 8885-8892.

24. Voronkov, M.G. and V.I. Lavrent'yev, *Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives*, in *Inorganic ring systems*. 1982, Springer. p. 199-236.
25. Carroll, J.B., et al., *Electrostatic self-assembly of structured gold nanoparticle/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites*. *Journal of Materials Chemistry*, 2004. **14**(4): p. 690-694.
26. Scott, D.W., *Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes*. *Journal of the American Chemical Society*, 1946. **68**(3): p. 356-358.
27. Barry, A.J., et al., *Crystalline organosilsesquioxanes*. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**(16): p. 4248-4252.
28. Zhou, Q., et al., *A Stable and High-Efficiency Blue-Light Emitting Terphenyl-Bridged Ladder Polysiloxane*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2008. **29**(14): p. 1259-1263.
29. Zhang, J., et al., *Supramolecular template-directed synthesis of stable and high-efficiency photoluminescence 9, 10-diphenylanthryl-bridged ladder polysiloxane*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**(11): p. 2491-2497.
30. Unno, M., A. Suto, and T. Matsumoto, *Laddersiloxanes—silsesquioxanes with defined ladder structure*. *Russian Chemical Reviews*, 2013. **82**(4): p. 289.
31. Williams, E.A., J.D. Cargioli, and R.W. Larochelle, *Silicon-29 NMR. Solvent effects on chemical shifts of silanols and silylamines*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1976. **108**(2): p. 153-158.
32. Wallace, W.E., C.M. Guttman, and J.M. Antonucci, *Molecular structure of silsesquioxanes determined by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1999. **10**(3): p. 224-230.
33. Zhou, Q., et al., *Promising functional materials based on ladder polysiloxanes*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(15): p. 2970-2976.
34. Zhang, Z.-X., et al., *A Well-Defined Ladder Polyphenylsilsesquioxane (Ph-LPSQ) Synthesized via a New Three-Step Approach: Monomer Self-Organization—Lyophilization—Surface-Confined Polycondensation*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(4): p. 1322-1330.
35. Unno, M., A. Suto, and H. Matsumoto, *Pentacyclic laddersiloxane*. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(8): p. 1574-1575.
36. Unno, M., T. Matsumoto, and H. Matsumoto, *Synthesis of laddersiloxanes by novel stereocontrolled approach*. *Journal of organometallic chemistry*, 2007. **692**(1): p. 307-312.
37. Seki, H., et al., *Synthesis and structure of ladder polymethylsilsesquioxanes from sila-functionalized cyclotetrasiloxanes*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010. **695**(9): p. 1363-1369.
38. Duan, Q., et al., *Synthesis and characterization of ethoxy-terminated ladder-like polymethylsilsesquioxane oligomer*. *Polymer international*, 2004. **53**(1): p. 113-120.
39. Rahman, I.A. and V. Padavettan, *Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review*. *Journal of Nanomaterials*, 2012. **2012**: p. 8.
40. Gao, Q., et al., *Synthesis and characterization of functional ladder-like polysilsesquioxane and their hybrid films with polyimide*. *Thin Solid Films*, 2011. **519**(19): p. 6499-6507.
41. Zhang, L., et al., *Polyimide/ladder-like polysilsesquioxane hybrid films: Mechanical performance, microstructure and phase separation behaviors*. *Composites Part B: Engineering*, 2014. **56**: p. 808-814.
42. Payen, A., *Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux*. *Comptes rendus*, 1838. **7**: p. 1052-1056.
43. Kim, J., S. Yun, and Z. Ounaies, *Discovery of Cellulose as a Smart Material. Volume 39, Number 12, June 13, 2006, pp 4202– 4206*. *Macromolecules*, 2006. **39**(16): p. 5583-5583.
44. Kroon-Batenburg, L., B. Bouma, and J. Kroon, *Stability of cellulose structures studied by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel?* *Macromolecules*, 1996. **29**(17): p. 5695-5699.
45. Ielovich, M., *Cellulose as a nanostructured polymer: a short review*. *BioResources*, 2008. **3**(4): p. 1403-1418.
46. Saxena, I.M. and R.M. Brown Jr, *Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts*. *Annals of botany*, 2005. **96**(1): p. 9-21.

47. Favier, V., H. Chanzy, and J. Cavaille, *Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers*. *Macromolecules*, 1995. **28**(18): p. 6365-6367.
48. Lavoine, N., et al., *Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. *Carbohydrate polymers*, 2012. **90**(2): p. 735-764.
49. Azizy, S., *Preparation and Characterization of Poly (vinyl Alcohol)/chitosan Bio-nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals, Cellulose Nanocrystals/zinc Oxide and Cellulose Nanocrystals/zinc Oxide-silver Nanoparticles*. 2014, Universiti Putra Malaysia.
50. Marchessault, R., F. Morehead, and N. Walter, *Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides*. *Nature*, 1959. **184**(4686): p. 632-633.
51. Mueller, S., C. Weder, and E.J. Foster, *Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants*. *RSC Advances*, 2014. **4**(2): p. 907-915.
52. Neto, W.P.F., et al., *Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—Soy hulls*. *Industrial Crops and Products*, 2013. **42**: p. 480-488.
53. Revol, J.-F., et al., *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*. *International journal of biological macromolecules*, 1992. **14**(3): p. 170-172.
54. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications*. *Chemical reviews*, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
55. Araki, J., et al., *Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998. **142**(1): p. 75-82.
56. Beck-Candanedo, S., M. Roman, and D.G. Gray, *Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**(2): p. 1048-1054.
57. Filson, P.B., B.E. Dawson-Andoh, and D. Schwegler-Berry, *Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp*. *Green Chemistry*, 2009. **11**(11): p. 1808-1814.
58. Filson, P.B. and B.E. Dawson-Andoh, *Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials*. *Bioresource Technology*, 2009. **100**(7): p. 2259-2264.
59. Yue, Y., et al., *Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers*. *Cellulose*, 2012. **19**(4): p. 1173-1187.
60. Grunert, M. and W.T. Winter, *Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002. **10**(1-2): p. 27-30.
61. George, J., K. Ramana, and A. Bawa, *Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011. **48**(1): p. 50-57.
62. Jonoobi, M., et al., *Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process*. *Cellulose*, 2011. **18**(4): p. 1085-1095.
63. Hassan, M.L., et al., *Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties*. *Wood science and technology*, 2012. **46**(1-3): p. 193-205.
64. Salas, C., et al., *Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014. **19**(5): p. 383-396.
65. Noble, B., S. Harris, and K. Dinsdale, *The elastic modulus of aluminium-lithium alloys*. *Journal of materials science*, 1982. **17**(2): p. 461-468.
66. Soroushian, P. and K.-B. Choi, *Steel mechanical properties at different strain rates*. *Journal of Structural Engineering*, 1987. **113**(4): p. 663-672.
67. Wambua, P., J. Ivens, and I. Verpoest, *Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?* *composites science and technology*, 2003. **63**(9): p. 1259-1264.
68. Moon, R.J., et al., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. *Chemical Society Reviews*, 2011. **40**(7): p. 3941-3994.
69. Favier, V., et al., *Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers*. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995. **6**(5): p. 351-355.
70. Zhou, Q. and L.A. Berglund, *PLA-nanocellulose Biocomposites*, in *Poly (lactic acid) Science and Technology*. 2014. p. 225-242.
71. Pei, A., et al., *Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals*. *Macromolecules*, 2011. **44**(11): p. 4422-4427.
72. Ben Azouz, K., et al., *Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer*. *ACS Macro Letters*, 2011. **1**(1): p. 236-240.

73. Ljungberg, N., et al., *New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics*. Biomacromolecules, 2005. **6**(5): p. 2732-2739.
74. de Menezes, A.J., et al., *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites*. Polymer, 2009. **50**(19): p. 4552-4563.
75. Natterodt, J.C., et al., *Polymer Nanocomposites with Cellulose Nanocrystals Featuring Adaptive Surface Groups*. Biomacromolecules, 2017. **18**(2): p. 517-525.
76. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
77. Ebbesen, T. and P. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. Nature, 1992. **358**(6383): p. 358220a0.
78. Ebbesen, T., et al., *Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 1993. **209**(1): p. 83-90.
79. Dresselhaus, M., et al., *Nanowires and nanotubes*. Materials Science and Engineering: C, 2003. **23**(1): p. 129-140.
80. Qian, D., et al., *Mechanics of carbon nanotubes*. Applied mechanics reviews, 2002. **55**(6): p. 495-533.
81. Prashantha, K., et al., *Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties*. Composites science and technology, 2009. **69**(11): p. 1756-1763.
82. Nazir, M.S., et al., *Characteristic Properties of Nanoclays and Characterization of Nanoparticulates and Nanocomposites*, in *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*. 2016, Springer. p. 35-55.
83. Bordes, P., E. Pollet, and L. Avérous, *Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(2): p. 125-155.
84. Hemati, F. and H. Garmabi, *Compatibilised LDPE/LLDPE/nanoclay nanocomposites: I. Structural, mechanical, and thermal properties*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011. **89**(1): p. 187-196.
85. Manias, E., et al., *Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3516-3523.
86. Tjong, S. and Y. Meng, *Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003. **41**(13): p. 1476-1484.
87. Lee, J.-H., et al., *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*. Composites science and technology, 2005. **65**(13): p. 1996-2002.
88. Hasegawa, N., et al., *Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry*. Polymer, 2003. **44**(10): p. 2933-2937.
89. Bondeson, D. and K. Oksman, *Poly(lactic acid)/cellulose whisker nanocomposites modified by poly(vinyl alcohol)*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(12): p. 2486-2492.
90. Helbert, W., J. Cavaille, and A. Dufresne, *Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behavior*. Polymer composites, 1996. **17**(4): p. 604-611.
91. Iwamoto, S., et al., *Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014. **59**: p. 26-29.
92. Eyholzer, C., et al., *Dispersion and reinforcing potential of carboxymethylated nanofibrillated cellulose powders modified with 1-hexanol in extruded poly (lactic acid)(PLA) composites*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(4): p. 1052-1062.
93. <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23934.php>. Polymer nanocomposites drive opportunities in the automotive sector. Jan 11, 2012; Available from: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23934.php>.
94. www.grandviewresearch.com, *Global Nanocomposites Market Analysis By Product (Carbon Nanotubes, Nanoclay, Metal/Metal Oxides, Ceramics, Others), By Application (Packaging, Automotive, Electronics & Electrical, Aviation, Energy, Construction, Military, Others) And Segment Forecasts To 2022*. Sep, 2015.

95. <https://ville.montreal.qc.ca>, *Nanotechnologies : de la décontamination des sols au stockage d'énergie*. 15 août 2016.
96. Plueddemann, E.P., *Chemistry of silane coupling agents*, in *Silane coupling agents*. 1991, Springer. p. 31-54.
97. Mittal, E.K., *Hydroxymethylated resorcinol coupling agent for wood surfaces to produce exterior durable bonds*. *Silanes and Other Coupling Agents*, 2000. **2**: p. 193.
98. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 2013: Academic press.
99. Glaser, R.H. and G.L. Wilkes, *Structure property behavior of polydimethylsiloxane and poly (tetramethylene oxide) modified TEOS based sol-gel materials*. *Polymer bulletin*, 1988. **19**(1): p. 51-57.
100. Kwon, H., et al., *Effect of Catalyst and Alcohol Solvent on the Surface Modification of Silica Particles with Organosilanes*. *Ceram. Trans. Vol. 112*, 2000: p. 41-46.
101. Baney, R.H., et al., *Silsesquioxanes*. *Chemical Reviews*, 1995. **95**(5): p. 1409-1430.
102. Shea, K.J. and D.A. Loy, *Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(10): p. 3306-3319.
103. Shea, K.J. and D.A. Loy, *A mechanistic investigation of gelation. The sol-gel polymerization of precursors to bridged polysilsesquioxanes*. *Accounts of Chemical Research*, 2001. **34**(9): p. 707-716.
104. Salon, M.-C.B., M. Bardet, and M.N. Belgacem, *Solvolysis-hydrolysis of N-bearing alkoxysilanes: Reactions studied with 29 Si NMR*. *Silicon Chemistry*, 2008. **3**(6): p. 335-350.
105. Salon, M.-C.B. and M.N. Belgacem, *Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010. **366**(1-3): p. 147-154.
106. Castellano, M., et al., *Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur?* *Journal of Colloid and Interface science*, 2004. **273**(2): p. 505-511.
107. R  he, J., et al., *Structure and tribological properties of ultrathin alkylsilane films chemisorbed to solid surfaces*. *Langmuir*, 1993. **9**(9): p. 2383-2388.
108. Wasserman, S.R., Y.T. Tao, and G.M. Whitesides, *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates*. *Langmuir*, 1989. **5**(4): p. 1074-1087.
109. Daniels, M. and L. Francis, *Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings*. *Journal of colloid and interface science*, 1998. **205**(1): p. 191-200.
110. Etienne, M. and A. Walcarius, *Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium*. *Talanta*, 2003. **59**(6): p. 1173-1188.
111. Korbee, R. and A.V. Genegen, WO99/29 767 DSM, 1999
112. Fedullo, N., et al. *Nanocomposites from untreated clay: a myth?* in *Macromolecular symposia*. 2006. Wiley Online Library.
113. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. *Progress in materials science*, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
114. Heib, F., et al., *High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics*. *Applied Surface Science*, 2015. **342**: p. 11-25.
115. Schmitt, M., et al., *Statistical contact angle analyses: 'slow moving' drops on inclining flat mono-aminopropylsiloxane surfaces*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015. **29**(17): p. 1796-1806.
116. Wirtz, M., et al., *A two-color fluorogenic carbene complex for tagging olefins via metathesis reaction*. *Methods and Applications in Fluorescence*, 2015. **3**(4): p. 044001.
117. Dong, F. and C.-S. Ha, *Multifunctional materials based on polysilsesquioxanes*. *Macromolecular Research*, 2012. **20**(4): p. 335-343.
118. Laine, R.M., *Nanobuilding blocks based on the [OSiO 1.5] x (x= 6, 8, 10) octasilsesquioxanes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. **15**(35-36): p. 3725-3744.

119. Kanamori, K. and K. Nakanishi, *Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: from aerogels to hierarchically porous monoliths*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 754-770.
120. Dong, F. and C.-S. Ha, *Superhydrophobic and oleophobic surfaces fabricated from incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane*. Macromolecular research, 2011. **19**(2): p. 101-104.
121. Randall, J.P., M.A.B. Meador, and S.C. Jana, *Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications*. ACS applied materials & interfaces, 2011. **3**(3): p. 613-626.
122. Brown Jr, J.F., et al., *Double chain polymers of phenylsilsesquioxane*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(23): p. 6194-6195.
123. Unno, M., et al., *Synthesis of Ladder and Cage Silsesquioxanes from 1, 2, 3, 4-Tetrahydroxycyclotetrasiloxane*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2000. **73**(1): p. 215-220.
124. Zhang, R., et al., *A glance at the relation of stepwise coupling polymerization to supramolecular chemistry*. Materials Science and Engineering: C, 1999. **10**(1): p. 13-18.
125. Duer, K. and S. Svendsen, *Monolithic silica aerogel in superinsulating glazings*. Solar Energy, 1998. **63**(4): p. 259-267.
126. Jensen, K.I., J.M. Schultz, and F.H. Kristiansen, *Development of windows based on highly insulating aerogel glazings*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **350**: p. 351-357.
127. Reim, M., et al., *Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting*. Solar Energy, 2005. **79**(2): p. 131-139.
128. Pierre, A.C. and G.M. Pajonk, *Chemistry of aerogels and their applications*. Chemical Reviews, 2002. **102**(11): p. 4243-4266.
129. Pajonk, G., *Aerogel catalysts*. Applied Catalysis, 1991. **72**(2): p. 217-266.
130. Moreno-Castilla, C. and F. Maldonado-Hódar, *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*. Carbon, 2005. **43**(3): p. 455-465.
131. Saliger, R., et al., *High surface area carbon aerogels for supercapacitors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**: p. 81-85.
132. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, 2001. **39**(6): p. 937-950.
133. Li, B., et al., *Fabrication of raspberry-like polymethylsilsesquioxane microspheres mediated by tinny calcium carbonate particles*. Powder Technology, 2016. **292**: p. 80-83.
134. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American chemical society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
135. Cassie, A. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**: p. 546-551.
136. Brinker, C., *Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1): p. 31-50.
137. Brinker, C. and G. Brinker, *Scherer Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol*. 1990.
138. Bennett, M.D., et al., *Raman spectroscopy and DFT calculations of intermediates in the hydrolysis of methylmethoxysilanes*. Journal of Molecular Structure, 2012. **1023**: p. 204-211.
139. Devreux, F., et al., *Sol-gel condensation of rapidly hydrolyzed silicon alkoxides: A joint Si 29 NMR and small-angle x-ray scattering study*. Physical Review A, 1990. **41**(12): p. 6901.
140. Matejka, L., et al., *Cyclization and self-organization in polymerization of trialkoxysilanes*. Macromolecules, 2001. **34**(20): p. 6904-6914.
141. Crandall, J.K. and C. Morel-Fourrier, *Siloxanes from the hydrolysis of isopropyltrimethoxysilane*. Journal of organometallic chemistry, 1995. **489**(1): p. 5-13.
142. Wallace, W., C. Guttman, and J. Antonucci, *Molecular structure of silsesquioxanes determined by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1999. **10**(3): p. 224-230.
143. Brunet, F. and B. Cabane, *Populations of oligomers in sol-gel condensation*. Journal of non-crystalline solids, 1993. **163**(3): p. 211-225.
144. Dong, H., et al., *Methyltrimethoxysilane sol-gel polymerization in acidic ethanol solutions studied by 29Si NMR spectroscopy*. Journal of sol-gel science and technology, 2003. **28**(1): p. 5-14.

145. Brunet, F., *Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer*. Journal of non-crystalline solids, 1998. **231**(1): p. 58-77.
146. Dong, H., et al., *Sol-gel polycondensation of methyltrimethoxysilane in ethanol studied by ^{29}Si NMR spectroscopy using a two-step acid/base procedure*. Journal of sol-gel science and technology, 2007. **41**(1): p. 11-17.
147. Smith, A.L., *The analytical chemistry of silicones*. Vol. 160. 1991: Wiley-Interscience.
148. Schmitt, M., *Analysis of silanes and of siloxanes formation by Raman spectroscopy*. RSC Advances, 2014. **4**(4): p. 1907-1917.
149. Matsoukas, T. and E. Gulari, *Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **132**(1): p. 13-21.
150. Park, E., et al., *Infrared spectroscopy study of microstructures of poly (silsesquioxane) s*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(4): p. 1548-1554.
151. Lee, H.S., et al., *Synthesis and structure characterization of ladder-like polymethylsilsesquioxane (PMSQ) by isolation of stereoisomer*. European Polymer Journal, 2012. **48**(6): p. 1073-1081.
152. Chuang, W.-P., et al., *Structural control of silane-grafted polymethylsilsesquioxane*. European Polymer Journal, 2013. **49**(3): p. 646-651.
153. El Rassy, H. and A. Pierre, *NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(19): p. 1603-1610.
154. Handke, M., et al., *New polysilsesquioxane materials of ladder-like structure*. Journal of Molecular Structure, 2009. **924**: p. 254-263.
155. Liu, C., et al., *Synthesis and Characterization of Novel Alcohol-Soluble Ladderlike Poly (silsesquioxane) s Containing Side-Chain Hydroxy Groups*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001. **202**(9): p. 1576-1580.
156. Pyrz, W.D. and D.J. Buttrey, *Particle size determination using TEM: a discussion of image acquisition and analysis for the novice microscopist*. Langmuir, 2008. **24**(20): p. 11350-11360.
157. Mondini, S., et al., *PEBBLES and PEBBLEJUGGLER: software for accurate, unbiased, and fast measurement and analysis of nanoparticle morphology from transmission electron microscopy (TEM) micrographs*. Nanoscale, 2012. **4**(17): p. 5356-5372.
158. Bras, J., et al., *Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites*. Industrial Crops and Products, 2010. **32**(3): p. 627-633.
159. Chazeau, L., J. Cavaille, and P. Terech, *Mechanical behaviour above T_g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study*. Polymer, 1999. **40**(19): p. 5333-5344.
160. Azizi Samir, M.A.S., et al., *Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension*. Macromolecules, 2004. **37**(4): p. 1386-1393.
161. Samir, M.A., et al., *POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(19): p. 3897-3903.
162. Zoppe, J.O., et al., *Poly (N-isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization*. Biomacromolecules, 2010. **11**(10): p. 2683-2691.
163. Majoinen, J., et al., *Polyelectrolyte brushes grafted from cellulose nanocrystals using Cu-mediated surface-initiated controlled radical polymerization*. Biomacromolecules, 2011. **12**(8): p. 2997-3006.
164. Morandi, G., L. Heath, and W. Thielemans, *Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP)*. Langmuir, 2009. **25**(14): p. 8280-8286.
165. Filpponen, I. and D.S. Argyropoulos, *Regular linking of cellulose nanocrystals via click chemistry: synthesis and formation of cellulose nanoplatelet gels*. Biomacromolecules, 2010. **11**(4): p. 1060-1066.
166. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate*. Langmuir, 2009. **26**(1): p. 402-411.
167. Goussé, C., et al., *Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents*. Polymer, 2002. **43**(9): p. 2645-2651.

168. Pei, A., Q. Zhou, and L.A. Berglund, *Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (l-lactide)(PLLA)–Crystallization and mechanical property effects*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(5): p. 815-821.
169. Kvien, I., B.S. Tanem, and K. Oksman, *Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy*. Biomacromolecules, 2005. **6**(6): p. 3160-3165.
170. Cranston, E.D. and D.G. Gray, *Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose*. Biomacromolecules, 2006. **7**(9): p. 2522-2530.
171. Padalkar, S., et al., *Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures*. Langmuir, 2010. **26**(11): p. 8497-8502.
172. Bondeson, D. and K. Oksman, *Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites*. Composite Interfaces, 2007. **14**(7-9): p. 617-630.
173. Miao, C. and W.Y. Hamad, *Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review*. Cellulose, 2013. **20**(5): p. 2221-2262.
174. de Oliveira Taipina, M., et al., *Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent*. Cellulose, 2013. **20**(1): p. 217-226.
175. Salon, M.C.B., et al., *Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2007. **45**(6): p. 473-483.
176. Ly, B., et al., *Surface functionalization of cellulose fibres and their incorporation in renewable polymeric matrices*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(15): p. 3193-3201.
177. Alam, T.M., R.A. Assink, and D.A. Loy, *Hydrolysis and Esterification in Organically Modified Alkoxysilanes: A ²⁹Si NMR Investigation of Methyltrimethoxysilane*. Chemistry of materials, 1996. **8**(9): p. 2366-2374.
178. Beck, S., J. Bouchard, and R. Berry, *Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose*. Biomacromolecules, 2012. **13**(5): p. 1486-1494.
179. Dukhin, A.S. and P.J. Goetz, *Acoustic and electroacoustic spectroscopy*. Langmuir, 1996. **12**(18): p. 4336-4344.
180. Dukhin, A.S. and P.J. Goetz, *Characterization of aggregation phenomena by means of acoustic and electroacoustic spectroscopy*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **144**(1): p. 49-58.
181. Heinze, U. and W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry: functionalisation of cellulose*. 1998, Wiley-VCH, Weinheim.
182. Xie, K., Y. Yu, and Y. Shi, *Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking*. Carbohydrate Polymers, 2009. **78**(4): p. 799-805.
183. Lin, N., C.c. Bruzzese, and A. Dufresne, *TEMPO-oxidized nanocellulose participating as crosslinking aid for alginate-based sponges*. ACS applied materials & interfaces, 2012. **4**(9): p. 4948-4959.
184. Kargarzadeh, H., et al., *Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers*. Cellulose, 2012. **19**(3): p. 855-866.
185. Soundararajah, Q., B. Karunaratne, and R. Rajapakse, *Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **113**(2): p. 850-855.
186. Hua, J., et al., *Preparation polystyrene/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites by copolymerization of styrene and styryl-functionalized multiwalled carbon nanotubes*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **137**(3): p. 694-698.
187. Owpradit, W. and B. Jongsomjit, *A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO₂ nanocomposites using different TiO₂ by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(3): p. 954-961.
188. Baatti, A., Erchiqui, F., Bébin, P., Godard, F., Bussi eres, D. , *a two step sol gel method to synthesis polymethylsilsesquioxane nanoparticles*. Advanced Powder Technology 2017. **28**(3): p. 1038–1046.
189. Abe, Y., et al., *Preparation and properties of polysilsesquioxanes. Function and characterization of coating agents and films*. Journal of non-crystalline solids, 2000. **261**(1): p. 39-51.

190. Šupová, M., G.S. Martynková, and K. Barabaszová, *Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review*. Science of Advanced Materials, 2011. **3**(1): p. 1-25.
191. Kodjie, S.L., et al., *Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2006. **45**(2): p. 231-245.
192. Elyashevich, G., et al., *The effect of a polypyrrole coating on the thermal stability of microporous polyethylene membranes*. European polymer journal, 2003. **39**(4): p. 647-654.
193. Menard, K.P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. 2008: CRC press.
194. Gardea, F., D. Lagoudas, and M. Naraghi, *Active Damping in Polymer-Based Nanocomposites*, in *Mechanics of Composite and Multi-functional Materials, Volume 7*. 2016, Springer. p. 235-239.
195. Ashida, M., T. Noguchi, and S. Mashimo, *Effect of matrix's type on the dynamic properties for short fiber-elastomer composite*. Journal of applied polymer science, 1985. **30**(3): p. 1011-1021.
196. Hayase, G., et al., *Polymethylsilsesquioxane–cellulose nanofiber biocomposite aerogels with high thermal insulation, bendability, and superhydrophobicity*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(12): p. 9466-9471.
197. Yang, H., et al., *Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites*. Polymer, 2006. **47**(6): p. 2106-2115.
198. Sabzi, M., et al., *Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating*. Progress in Organic Coatings, 2009. **65**(2): p. 222-228.
199. Xu, Y.-j., Y.-h. Song, and Q. Zheng, *Effects of nanosilica on crystallization and thermal ageing behaviors of polyethylene terephthalate*. Chinese Journal of Polymer Science, 2015. **33**(5): p. 697-708.
200. Ash, B.J., R.W. Siegel, and L.S. Schadler, *Mechanical behavior of alumina/poly (methyl methacrylate) nanocomposites*. Macromolecules, 2004. **37**(4): p. 1358-1369.
201. Huang, Y.-C., et al., *An in situ fabrication process for highly electrical conductive polyimide/MWCNT composite films using 2, 6-diaminoanthraquinone*. Composites Science and Technology, 2013. **87**: p. 174-181.
202. Gorrasi, G., et al., *Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: morphology and physical properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(5): p. 597-606.
203. González-Benito, J. and G. González-Gaitano, *Interfacial conformations and molecular structure of PMMA in PMMA/silica nanocomposites. Effect of high-energy ball milling*. Macromolecules, 2008. **41**(13): p. 4777-4785.
204. Olmos, D., et al., *Crystallization and final morphology of HDPE: effect of the high energy ball milling and the presence of TiO₂ nanoparticles*. Polymer, 2009. **50**(7): p. 1732-1742.
205. A. Baatti, F.E., P. Bébin, F. Godard, D. Bussi eres, *Fabrication of hydrophobic cellulose nanocrystals*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018. **En r vision**.
206. Takacs, L. and J. McHenry, *Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills*. Journal of materials science, 2006. **41**(16): p. 5246-5249.